Chemisches Zentralblatt.

1927 Band II. Nr. 19. 9. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Chemie in Irak und Persien im 10. Jahrhundert a. d.* (Nature **120**. 242 bis 243.) E. JOSEPHY.

Roger C. Wells, *Das Element „Mosandrum" von J. Lawrence Smith.* Geschichte der Entdeckung des „*Mosandrums*", welches unserem jetzigen *Samarium* entspricht, durch J. L. SMITH. LECOQ DE BOISBOUDRAN entdeckte in den von SMITH abgeschiedenen Erden aus Samarskit nach der Entfernung des Didyms, Sm, Gd u. Tb, welche ersterer bereits 1877 als neues Element Mosandrum angegeben hatte, aber noch nicht rein darstellen konnte. (Journ. Washington Acad. Sciences **17**. 385 bis 388.) ENSZLIN.

Jean Perrin, *Valenz und Additionsverbindungen.* Betrachtungen über die Theorien von KOSSEL, LANGMUIR, LEWIS, KAUFMANN u. a. Die Annahme einer „halben Valenz" (Bindung durch ein gemeinsames Elektron) ist geeignet, die Bldg. intermediärer Additionsprodd. bei bimolekularen Rkk. u. die Struktur von Polymeren, wie $(H_2O)_x$, Trioxymethylen usw., zu erklären. (Vgl. auch SIDGWICK, S. 1925.) (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 557—61.) KRÜGER.

Ramart-Lucas, *Über den Mechanismus der molekularen Umlagerungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe des PERRINschen Begriffs der „halben Valenz" lassen sich Tautomerien u. molekulare Umwandlungen durch Wanderung von Elektronen zwischen Nachbaratomen erklären, wobei zunächst unter dem Einfluß von Wärme, Strahlung usw. instabile Formen mit gewissen 1-Elektronbindungen entstehen. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 561—63.) KRÜGER.

A. Hantzsch, *Über die Konstitution der homogenen Säuren.* Die der opt. Unters. zugänglichen homogenen *Säuren* sind keine „echten Säuren" gemäß den von A. WERNER aufgestellten Komplexformeln $[XO_2]H$, $[XO_3]H$ u. $[XO_4]H$ mit ionogen gebundenen H-Atomen; sie wären im Sinne dieser Vorstellung Elektrolyte, sind aber homöopolare Hydroxylverbb. $OX \cdot OH$, $O_2X \cdot OH$ u. $O_3X \cdot OH$. Freier, ionogen gebundener H existiert also ebensowenig wie freies H-Ion. Im monomolekularen Zustand sind die Säuren homöopolare Nichtelektrolyte mit strukturell gebundenem H (nach der bisherigen Bezeichnung „Pseudosäuren"); dies gilt allerdings nur für HCl, HBr u. HJ ganz streng, für die übrigen Säuren nur im Gaszustand bei genügend hohen Tempp. Im fl. Zustand sind die Sauerstoffsäuren mehr oder minder stark assoziiert, u. zwar durch Vermittlung der OH-Gruppen, entsprechen also im dimolekularen Zustand der Formel I. Im assoziierten Zustand werden sie wie $(HF)_2$ dadurch teilweise zu Elektrolyten, daß sie durch Verschiebung von H-Atomen Acyliumsalze bilden; derartige „pseudohomogene" Säuren wurden früher als „Gleichgewichtssäuren" von echten u. Pseudosäuren angesehen. Gegen W. verhalten sich alle Säuren als „Pseudoelektrolyte", weil sie erst durch Addition von W. an die „sauren" H-Atome mehr oder minder weitgehend in Hydroxoniumsalze verwandelt u. dissoziiert werden. — Freie Halogenosäuren (z. B. $H_2[PtCl_6]$) existieren nicht, weil sie — infolge der Nichtexistenz des freien, ionogen gebundenen H — spontan in Halogenwasserstoff u. das Halogenid des betreffenden Elements zerfallen. Dagegen sind freie Cyanosäuren existenzfähig, aber auch nur in Form von Pseudosäuren, z. B. entspricht Ferrocyanwasserstoffsäure nicht der üblichen Formel $[Fe(CN)_6]H_4$, sondern der Formel $[(NC)_2 : Fe \equiv (CNH)_4]$, worin 4 HCN durch Nebenvalenz an $Fe(CN)_2$ angelagert sind. — Die Theorie der Säuren wird sehr vereinfacht; da im homogenen Zustand keine „echten Säuren" im bisherigen Sinne, sondern nur „Pseudosäuren" existieren, sind diese Bezeichnungen gegenstandslos geworden. Sauerstoffsäuren sind Hydroxylverbb. negativer Atome oder Atomkomplexe, deren OH-Wasserstoff durch positivere Metalle unter Bldg. von echten Salzen substituiert werden kann, der aber auch ungesätt. Stoffe, wie NH_3 oder Amine, sowie neutrale Sauerstoffverbb.,

I $OX \cdot O \langle {H \atop H} \rangle O \cdot XO$

z. B. W. unter Bldg. von Oniumsalzen addieren kann. Elektrochem. kann man definieren: die homogenen Säuren sind in monomolarem Zustand Nichtelektrolyte, haben aber eine entsprechend ihrer Stärke wachsende Tendenz zur Bldg. von Salzen, d. h. von Elektrolyten; 1. durch Substitution von H unter Bldg. von Metallsalzen, 2. durch Addition ungesätt. Verbb. unter Bldg. von Oniumsalzen.

Die Abhandlung enthält Kurventafeln über die Lichtabsorption der *Tetralin-2-sulfonsäure* u. ihres NH_4-Salzes in W., der Säure u. ihres Dihydrats in Ä. u. Chlf., der Säure in H_2SO_4 von 40—96° u. des *Äthylesters* (aus dem Sulfochlorid, F. 35° aus PAc.) in A. — *Perjodsäure* HJO_4 zers. Diazoessigester homogen u. in Eg. u. Acetanhydrid gel. sehr lebhaft, die Lsgg. in A. u. Ä. sind inakt.; alle Lsgg. zers. sich unter Bräunung. Verss. zur Darst. von Estern waren erfolglos. Mit absol. HNO_3 bleibt HJO_4 unverändert. — Die große elektr. Leitfähigkeit von $[HF]_2$ ist auf Assoziation zu H_2F_2 u. Bldg. von $[FH]_2F$ zurückzuführen. Mit $HClO_4$ entsteht das feste *Fluoroniumperchlorat*, $[FH_2]ClO_4$. — Bei der Salzbldg. der homogenen Säuren (nicht in wss. Lsg.!) entstehen bei Ersatz von H durch positivere Metalle unter Konst.-Änderung heteropolare echte Salze, durch negativere Metalle ohne Konst.-Änderung homöopolare, esterähnliche Pseudosalze, z. B. aus $[O_3Cl \cdot OH] \longrightarrow [ClO_4]'K$. bzw. $[O_3Cl \cdot OAg]$. — Die inaktivierende Wrkg. von *Ä.* auf Säuren ist auf Bldg. von in Lsg. sehr stabilen Ätheraten zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1933—50.) OSTERTAG.

A. Smits, *Allotropie und inneres Gleichgewicht.* (Vgl. S. 537.) Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten des Vf. u. seine Theorie der *Allotropie.* (Ztschr. physikal. Chem. **129**. 33—57. Amsterdam, Univ.) KRÜGER.

Arne Oelander, *Über die Kinetik der Oximbildung.* (Vgl. EULER u. ÖLANDER, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **156**. 143; C. **1927**. I. 8.) Vf. untersucht die Kinetik der Rk.: $NH_3OH^{\cdot} + (CH_3)_2CO \rightleftharpoons (CH_3)_2CNOH + OH_3^{\cdot}$ bei Zimmertemp., wobei die p_H durch 0,1-mol. Phosphatpuffer konstant gehalten wurde. Die Dissoziationskonstante des *Hydroxylamins* wurde colorimetr. zu $1{,}07 \cdot 10^{-8}$ (20°), diejenige des *Dibromkresolsulfonphthaleins* zu $7{,}4 \cdot 10^{-7}$ (bei Ggw. von 0,1-mol. Phosphat) bestimmt. In alkal. Lsg. zerfällt NH_2OH schnell, doch sehr unregelmäßig, so daß sich keine Reaktionskonstante berechnen läßt; oberhalb $p_H = 8{,}5$ scheint der Zerfall von der Alkalität ziemlich unabhängig zu sein. Das Hydroxylammoniumion ist völlig stabil. Bei $p_H = 9$—10 vereinigen sich *Aceton* u. NH_2OH nur langsam, in stärker alkal. Lsg. geht die Rk. schneller; vermutlich ist hier als reaktionsvermittelndes Mol. NH_2O' anzunehmen. Vf. stellt sich den Verlauf der *Acetoxim*bldg. folgendermaßen vor: Das Hydroxylammoniumion addiert sich zunächst reversibel an Aceton unter Bldg. von „Acetylhydroxylamin", etwa nach dem Schema $NH_3OH^{\cdot} + (CH_3)_2CO \rightleftharpoons (CH_3)_2C{<}^{OH}_{NH_2OH}$. Das Acetonhydroxylaminkation kann nicht W. abspalten u. zerfällt in Aceton u. NH_3OH, dagegen spaltet das undissoziierte Acetonhydroxylamin leicht W. ab unter Bldg. von Oxim, das dann ungeladen erscheint; auch letztere Rk. ist reversibel. Hierdurch wird einerseits die langsame Oximbldg. in stärker saurer Lsg. erklärt, andererseits die Tatsache, daß die Oximspaltung nur in saurer Lsg. merklich ist; nur wenn das durch Addition von W. entstandene Prod. ionisiert ist, kann Spaltung eintreten. Der Abfall der Oximspaltungsgeschwindigkeit in stark sauren Lsgg. beruht auf der (größeren) Stabilität des Oximkations. Mathemat. Behandlung der Versuchsdaten ergibt, daß das Hydroxylammoniumion sich mit Aceton mit der bimolekularen Reaktionskonstante 84 vereinigt u. das Acetoxim in verd. wss. Lsg. W. mit der monomolekularen Konstante 0,07 addiert. Bei 20° u. in 0,003-n. Lsg. hat die Geschwindigkeit der Oximspaltung das Maximum bei $p_H = 2{,}3$, die Geschwindigkeit der Oximbldg. bei $p_H = 4{,}5$. Die Oximbldg. wird erst für $p_H > 7$ vollständig.

Vf. wendet sich gegen die von BRÖNSTEDT (Om Syre- og Basekatalyse, Kopenhagen [1926]) an der Arbeit von EULER u. ÖLANDER (l. c.) geübte Kritik. Wenn der Katalysator OH' oder $OH_3^{\cdot}$ ist, ist es natürlich, die Substrationen als reaktionsvermittelnde Moll. anzusehen; für andere Katalysatoren, z. B. das Acetation, sind dementsprechend andere Verbb. als reaktionsvermittelnd anzusehen. Die Annahme gleicher Reaktionsgeschwindigkeit des Substratanions u. -kations ist kein wesentlicher Zug der Theorie von EULER u. ÖLANDER.

Das Hydroxylamin konnte durch Titrieren mit J-Lsg. in Ggw. von 0,1-mol. Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}5$) bestimmt werden; doch ist der J-Verbrauch der Hydroxylaminmenge nicht proportional. Vf. gibt eine Tabelle für die seinen Versuchsbedingungen

entsprechende Beziehung zwischen beiden Größen. (Ztschr. physikal. Chem. **129**. 1—32. Stockholm, Univ.) KRÜGER.

Charles A. Kraus, E. Seaton Carney und **Warren C. Johnson**, *Die Dichte von Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak.* In Verfolg einer früheren Feststellung (KRAUS u. LUCASSE, Journ. Amer. chem. Soc. **44**. 1941; C. **1923**. I. 1262), daß die D. konz. Lsgg. von Na oder K in fl. NH_3 niedriger ist als die jeder der Komponenten, bestimmen Vff. in einer besonders konstruierten Apparatur nach dem Prinzip der WESTPHALschen Wage die D. von Na-Lsgg. in fl. NH_3 (1 Mol. Na auf 5,48—32,6 Mole NH_3) bei —33,8°. Berechnet man die Volumzunahme gegenüber der Additivität aus den Komponenten, so ergibt sich: 40,96 ccm für 1 Na-Atom beim Verhältnis Na : NH_3 = 1 : 5,48, bei 11,2 Mol. NH_3 findet sich ein Maximum (43,14 ccm); bei weiterer Verdünnung wird der Wert allmählich kleiner u. erreicht einen Grenzwert von etwa 40 ccm. — Bei —33,8° enthält die gesätt. Lsg. 5,48 Moll. NH_3 auf 1 Na. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2206—13. Providence, Univ.) KLEMM.

Benjamin Sosnick, *Die Berechnung von partiellen Molgrößen von binären Lösungen.* Mathemat. Entw. eines Verf., um — bei Annahme angenähert idealer Lsgg. — partielle Molgrößen genau zu berechnen. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2255—57. Berkeley, Univ.) KLEMM.

M. Rakusin, *Beiträge zur Theorie der Bindung des Krystallwassers. (Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten.* V.) (IV. vgl. S. 1534.) Theoret. Auswertung der Ergebnisse der früheren 4 Veröffentlichungen. Vf. teilt die Krystallhydrate ein in: 1. Überlastete oder Perhydrate, wie Soda, Glaubersalz, Natriumphosphat u. dgl., 2. mittel belastete, stabile oder n. Hydrate u. 3. schwach belastete, äußerst beständige Hydrate, wie Kupfersulfat u. dgl. Für sie ist $p = 0$. Das eigentümliche Verh. von Soda u. Glaubersalz gegen einen trocknen Luftstrom findet in ihrer Eig. als Perhydrat seine Erklärung. Nur das als Krystallwasser gebundene H_2O verursacht die Dampfspannung des Krystallhydrates. Nur das auf k. Wege entweichende Krystallwasser findet in der Dampftension des Hydrats seinen Ausdruck. Das Monohydrat der Soda ist als das sekundäre Na-Salz der Orthokohlensäure zu betrachten, seine Bruttoformel ist deshalb $Na_2H_2CO_4$. Eine analoge Formel kommt dem Monohydrat des K_2CO_3 zu. Das an der Luft u. selbst über H_2SO_4 so beständige Dihydrat ist als Monohydrat des sekundären Orthocarbonats zu betrachten u. deshalb ist seine Formel: $(Na_2H_2CO_4) \cdot H_2O$. In der Soda sind nur 8 H_2O als wahres Krystallwasser gebunden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **40**. 967—73.) DERSIN.

Kwantaro Endo, *Molekularassoziation des Phenols in wässeriger Lösung.* (Journ. chem. Soc. Japan **47**. 371—74. 1926. — C. **1926**. I. 3383.) TAMAKI.

Paul Sabatier, *Die Umkehrung von Reaktionen bei der Katalyse.* Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten u. Ansichten des Vf. u. über katalyt. Umkehrungserscheinungen im allgemeinen (vgl. S. 1428). (Journ. Soc. chem. Ind. **46**. 681—83. 702—05.) R. K. MÜLLER.

Leonid Andrussow, *Über die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse in strömenden Gasen und die Ammoniakoxydation.* V. (IV. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 536; C. **1927**. I. 1546.) Die für techn. Prozesse wichtige Frage der räumlichen Konz.- u. Umsatzverteilung bei Durchströmen eines Katalysators wird für einen der einfachsten u. fundamentalsten Fälle, eine Pt-Capillare untersucht. Bei der NH_3-Oxydation kann (bei O_2-Überschuß) die NO-Ausbeute als Kriterium des Umsatzes am Katalysator dienen: 1. NO bildet sich prakt. nur am Katalysator u. ist stabil u. reaktionsträg genug, um sich der weiteren Zers. (therm. Zerfall, Explosionszone) zu entziehen; 2. die Rkk. im freien Gasraum führen zu molekularem N_2. Variiert man die Länge der Capillare z wie auch die Geschwindigkeit der Gasströmung v u. bestimmt bei möglichst starker Abschreckung die Zus. (NO, NH_3, N_2) des Verbrennungsprod., so kann man die Konz.-Verhältnisse längs der Capillare ermitteln. Bei hohen Tempp. (z. B. 1000°), wo die Ausbeute nahezu 100% beträgt, u. bei Capillarenradius $a = 0{,}1$ mm wird bei Strömungsgeschwindigkeit $v = 100$ cm/Sek. schon auf einer Weglänge $z = 0{,}05$ mm über 90% NH_3 umgesetzt, bei $v = 10000$ cm/Sek. auf ca. 5 mm; so daß erst bei hohem v die Rk.-Zone bequem meßbar wird. Auch wird bei $v \gg D$ (D = Diffusionskonstante) die mathemat. Lsg. des Diffusionsproblems erheblich vereinfacht, wie es TOWNSEND (Philos. Trans. Roy. Soc. London **193**. 129 [1900]) gezeigt hat. Die von ihm u. von KOHLRAUSCH (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **123**a. 1929 [1914]) abgeleiteten Gleichungen geben in erster Näherung die Vers.-Ergebnisse wieder. Jedoch konnte der Einfluß der störenden Nebenerscheinungen (Turbulenz, therm. Zerfall, Explosions-

zone usw.) nicht so quantitativ gefaßt werden, um die genaue Ermittelung der nummer. Koeffizienten A_1, A_2, ... B_1, B_2, ... der allgemeinen Gleichung:

$$\varrho_z = \varrho_0 \left(A_1 e^{-B_1 \frac{D z}{a^2 v}} + A_2 e^{-B_2 \frac{D z}{a^2 v}} + \ldots\ldots\right)$$

zu ermöglichen (ϱ_z = Konz. im Abstand z in % der Anfangskonz. ϱ_0). Ferner wird der Einfluß der O_2- u. NH_3-Konzz. sowie der Strömungsgeschwindigkeit untersucht u. der Mechanismus der NH_3-Oxydation sowie die Ausbildung der Rk.-Zone bei inhomogenen Mehrstoffkatalysatoren besprochen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 2005 bis 2018.) ANDRUSSOW.

Carroll W. Griffin, *Die Adsorption von Wasserstoff und Äthylen an einem Kupfer-Katalysator, der mit Kohlenoxyd vergiftet ist.* In Fortsetzung der Verss. von PEASE u. STEWART (Journ. Amer. chem. Soc. **47**. 1235; C. **1925**. II. 706) untersucht Vf. den Einfluß, den eine Vergiftung von aktivem Cu durch CO, die die Aktivität sehr stark herabsetzt, auf die Adsorption von H_2 u. C_2H_4 hat. Die absorbierten Mengen Gas sind bei 0 u. 20° bei niedrigen Drucken entgegen der Erwartung bei vergiftetem Cu größer als bei Abwesenheit von CO, bei höheren Drucken dagegen niedriger. Dies beweist zunächst, daß die Adsorption kein Maß für die Aktivität eines Katalysators ist. So zeigte z. B. ein durch einen Sprung in der App. etwas oxydiertes Cu gleiche Adsorption wie vorher, aber um 64% verringerte Aktivität. — Die vergrößerte Adsorption bei niedrigen Drucken kann auf eine Bindung des H_2 bzw. C_2H_4 an das CO zurückgeführt werden; selbstverständlich kann dieses so gebundene Gas nicht aktiviert sein, da ja die Aktivität stark abgenommen hat. Bei höheren Drucken könnte eine Lsg. des H_2 in Cu vorliegen, wenn auch SIEVERTS (Ztschr. physikal. Chem. **60**. 145; C. **1907**. II 1769) eine solche bei tiefen Tempp. nicht fand; aber das akt. Cu ist nach Ansicht des Vf. vielleicht amorph. Diese Lsg. würde durch CO herabgesetzt. Durch Einfluß beider Faktoren, Bindung des H_2 durch CO — merklich bei niederen Drucken — u. Herabsetzung der Löslichkeit — bemerbar bei hohen Drucken — könnten die Verss. für H_2 erklärt werden. Für C_2H_4 ergeben sich Schwierigkeiten. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2136—45. Virginia, Univ.) KLEMM.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Herz, *Fortschrittsbericht über Elemente und ihre Bausteine in den Jahren 1923—1926.* (Chem.-Ztg. **51**. Fortschritts-Ber. 69—78.) SIEBERT.

Albrecht Unsöld, *Über die Theorie der Born-Landéschen Gitterkräfte.* Der Inhalt der Mitteilung ist bereits nach der ausführlicheren Arbeit in der Ztschr. Physik (vgl. S. 1121) wiedergegeben. (Naturwiss. **15**. 681—82. München.) E. JOSEPHY.

Victor Henri, *Die Struktur des Methanmoleküls.* (Vgl. HENRI u. SCHOU, Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 1612; C. **1926**. II. 1506.) Vortrag. Unters. der Lichtzerstreuung u. der Absorptionsspektren von CH_4, der Krystallstruktur von Derivv. des CH_4, der Emissionsspektren des C-Atoms, sowie Berechnung der potentiellen Energie des Methanmoleküls führt übereinstimmend zu dem Schluß, daß die 4 Valenzen des C-Atoms nicht gleichwertig sind, sondern 2 verschiedenen Typen angehören, daß die Struktur des CH_4-Moleküls nicht tetraedr. sondern pyramidal ist u. ein labiles System darstellt, das bei den CH_4-Derivv. in andere (z. B. bei CCl_4 in tetraedr.) Strukturen übergehen kann. (Chem. Reviews **4**. 189—201. Zürich, Univ.) KRÜGER.

K. Weissenberg, *Die Symmetrie der Methanabkömmlinge mit vier gleichen Grupp n.* Betrachtet man alle die Symmetriegruppen, die mit einem Mol. von der Bruttoformel $C\alpha_4$ mit vier gleichwertigen Substituenten α u. mit einem Dipolmoment verträglich sind, so zeigt sich, daß diese Verbb. eine pyramidale Konfiguration haben müssen. Bei den Methanabkömmlingen $C\alpha_4$ ist also die pyramidale Konfiguration in amorpher Phase streng erwiesen, wenn in ihr die Gleichwertigkeit der 4 Substituenten u. ein Dipolmoment festgestellt werden kann. Die Gleichwertigkeit der 4 Substituenten im Mol. läßt sich streng nur im Krystall beweisen; für manche Substanzen, wie z. B. Pentaerythrit u. dessen tetrasubstituierte Derivv., wird diese Gleichwertigkeit auch für die gel. Moll. sehr wahrscheinlich gemacht. Wie in nachst. Ref. mitgeteilt wird, gibt es sowohl Substanzen $C\alpha_4$ ohne merkliches Dipolmoment als auch solche, bei denen ein Dipolmoment der Moll. u. damit ihre pyramidale Konfiguration in verd. benzol. Lsg. gesichert erscheint. Es ist damit bewiesen, daß der Konfigurationstypus der $C\alpha_4$ nicht nur im Krystall, sondern auch im gel. Zustand kein allen diesen Substanzen gemeinsamer ist, u. daß insbesondere auch in amorpher Phase Substanzen mit pyra-

midalen Moll. $C\alpha_4$ realisiert sind. Dementsprechend muß nun die Berechnung der Zahl der möglichen Isomeren bei einer Substitution eine Abänderung erfahren, denn sobald bei einem $C\alpha_4$-Mol. pyramidale Struktur erwiesen ist, können bei diesem Mol. auch Isomere auftreten, die bei tetraedr. Bau ausgeschlossen wären; z. B. könnte man bei der Verb. $(CH_2Br)_2 \cdot C \cdot (CH_2OH)_2$ die Existenz zweier stereoisomerer Verbb. $C\alpha\beta\alpha\beta$ u. $C\alpha\alpha\beta\beta$ voraussagen, wenn man sie vom pyramidalen (Pentaerythrit) Mol. ableitet, während bei Ableitung aus dem tetraedr. (Methan) Mol. Isomerie ausgeschlossen wäre. Über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Spiegelbildisomerie bei nicht tetraedr. Form entscheidet die elektr. Ladung der Substituenten. Der tetraedr. Bau wird bei abstoßenden Kräften zwischen den Substituenten, der pyramidale bei anziehenden zu erwarten sein. Die Möglichkeit pyramidaler Anordnung wird demnach wohl auf solche Derivv. $C\alpha_4$ zu beschränken sein, bei denen die Substituenten selbst im Mol. den Charakter von Dipolen haben. In diesen Fällen müssen 2 enantiomorphe Formen auftreten, die beim Pentaerythrit im Krystall auch gefunden worden sind (vgl. HAGA u. JÄGER, Proc. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam **18**. 1350 [1926]; WESTENBRINK u. VAN MELLE, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **64**. 548; C. **1927**. I. 1548), u. sich nach der alten Theorie nur schwer erklären läßt. Nach der neuen Theorie können auch Verbb. des Typus $\alpha = C<^{\beta}_{\gamma}$ pyramidale Konfiguration haben u. damit in enantiomorphen Formen existieren, während sie nach der alten Theorie plane Konfiguration u. damit Inaktivität aufweisen müssen. Die von KUHN u. ALBRECHT (vgl. S. 1009) gefundene Enantiomorphie des Na-Salzes des opt. akt. β-Nitrobutans spricht für die neue Auffassung. (Naturwiss. **15**. 662—64. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. Phys., physikal. Ch. u. Elektrochem.) E. JOS.

L. Ebert und **H. v. Hartel**, *Über den experimentellen Nachweis elektrischer Dipolmomente bei gelösten Molekülen des Typus $C\alpha_4$.* Vorl. Mitt. Vff. haben an Verbb. $C\alpha_4$ untersucht, ob sie in benzol. Lsg. eine meßbar große dielektr. Orientierungspolarisation zeigen. Ist dies der Fall, so muß den gel. Moll. ein festes, d. h. in ihrem Bau begründetes, elektr. Dipolmoment μ zugeschrieben werden, das für sehr verd. Systeme nach DEBYE berechnet werden kann. Ein Dipolmoment ließ sich sicher nachweisen bei $C(OCH_3)_4$, $C(OC_2H_5)_4$, $C(CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_3)_4$, es ist sehr klein oder Null bei $C(CH_2Cl)_4$ u. sehr klein, wahrscheinlich Null bei CCl_4. Der wahrscheinlichste Wert des Dipolmoments $\mu \cdot 10^{-18}$ wurde aus den verdünntesten Lsgg. berechnet: zu 0,8 für $C(OCH_3)_4$, 1,1 für $C(OC_2H_5)_4$, 2,6 für $C(CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_3)_4$, $< 0,2$ für $C(CH_2Cl)_4$, $<0,1$ für CCl_4. Wie aus vorst. Ref. hervorgeht, ist für die Verbb. mit festem Dipolmoment pyramider Bau bewiesen, denn bei Moll. der Formel $C\alpha_4$ ist ein festes Dipolmoment mit regulär tetraedr. Bau unvereinbar. Ferner zeigt die Unters., daß unter den Verbb. $C\alpha_4$ tatsächlich Moll. beider Formen, solche, die reguläre Tetraeder, u. solche, die Pyramiden darstellen, vorkommen. (Naturwiss. **15**. 669—70. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) E. JOSEPHY.

M. Pirani und **H. Schönborn**, *Einige Beobachtungen über Elektronenstöße in gaserfüllten Räumen.* Vorl. Mitt. Vff. messen die Elektronenströme, die von 2 konzentr. angeordneten, oben geschlossenen Zylinderelektroden — die äußere aus Wolfram, die innere aus Molybdän —, deren Abstand 2 mm betrug, in einem elektr. beheizten, mit reduzierenden Gasen gespülten Ofen ausgingen. Die Spannungsdifferenz betrug im Temp.-Intervall von ca. 1600—2000° abs., prakt. unabhängig von der Temp., in H_2 ca. 30 mV, in N_2 ca. 50 mV, u. zwar ergab sich ein Elektronenstrom von W zum Mo. Wird der Stromkreis geschlossen, so ergibt sich ein mit steigender Temp. stark ansteigender Strom. Die Stromstärken betrugen in H_2 bei 1700° abs. $8 \cdot 10^{-7}$ u. bei 1900° abs. $1,2 \cdot 10^{-5}$ Amp. Bei angelegter äußerer Spannung ergeben sich im N_2 Sättigungswerte, im H_2 nicht. (Naturwiss. **15**. 767—68. Berlin.) E. JOSEPHY.

Giorgio Piccardi, *Elektronenaffinität einiger stabiler Moleküle bei höherer Temperatur.* (Vgl. ROLLA u. PICCARDI, S. 543.) Vf. beschreibt die von ihm angewandte Methode zur Best. von Elektronenaffinitäts- u. Ionisationspotentialen u. stellt die früher erhaltenen Ergebnisse zusammen. Für SO_2 u. SeO_2 wurden Elektroaffinitätspotentiale von 2,8 bzw. 2,3 Volt gefunden. (Ztschr. Physik **43**. 899—920. Florenz, Univ.) KRÜGER.

Thomas H. Johnson, *Die Reflexion von atomarem Wasserstoff an Eiskrystallen.* Die Reflexion von H-Atomen an einer Oberfläche kleiner zufällig orientierter Eiskrystalle in verschiedenen Richtungen wird experimentell untersucht. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß hier dasselbe Gesetz gilt wie bei Röntgenstrahlen: $\lambda = h/mv$.

λ wird zu $0{,}98 \times 10^{-8}$ cm berechnet, der Ablenkungswinkel dieser Wellenlänge beträgt 12°. (Nature **120**. 191. New Haven [Conn.], Yale Univ.) E. Josephy.

H. Rausch von Traubenberg und **R. Gebauer**, *Über das Verhalten der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum.* Das Verh. der Lichtemission von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem plötzlichen Übergang aus einem felderfüllten Raum in einen feldfreien Raum wurde nach einem von Rausch von Traubenberg (Ztschr. Physik **25**. 607; C. **1924**. I. 817) angegebenen Verf. von Bloch (Ztschr. Physik **35**. 894; C. **1926**. I. 2449) eingehend untersucht. Diese Unters. ergab, daß die Hauptintensität der im Felde aufgespaltenen Linie beim plötzlichen Übergang in den feldfreien Raum zusammenbrach u. nur eine sehr geringe Intensität sich auf eine sehr kurze Strecke in den Schlitz hinein fortsetzte. Ziel der Arbeit war, genauer zu entscheiden, wieweit u. in welcher Weise sich die Fortsätze der zerlegten Linien in den feldfreien Raum hineinerstrecken. Es wird eine Verbesserung der Blochschen Methode benutzt. Es wird der Einfluß des Feldes im feldfreien Raum erkannt an den Komponenten der Feinstruktur u. versucht, die erhaltenen Ergebnisse zu deuten. (Ztschr. Physik **44**. 762—67.) Benjamin.

E. C. Watson und **L. A. van den Akker**, *Die Richtung der von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen.* In ihrer neuen Theorie der Raumverteilung der von Röntgenstrahlung ausgelösten Elektronen haben Auger u. Perrin (C. **1927**. II. 2711) berechnet, daß diese eine Schwierigkeit für die alte Auffassung der Elektronenschalen bedeutet u. den Vers. gemacht, diese zu vermeiden, indem sie die neue Wellenmechanik zu Hilfe nahmen. Diese Schwierigkeit kann nach Vff. nicht auf diesem Wege vermieden werden u. führen als Beweis das Ergebnis ihrer Arbeit an, in der klargelegt wird, daß die wahrscheinlichste Richtung der Ausstrahlung sowohl der *L*- u. der *K*-Schale keine Änderung mit wachsender Absorptionsenergie erfährt. Vorliegende Arbeit führt mit Verss., die nach der Methode von Broglie, Whiddington u. Robinson ausgeführt werden den Beweis, daß das elektr. Moment des Elektrons in seinen Schalen im Atom nicht die Richtung der Ausstrahlung in dem von der Theorie von Auger u. Perrin geforderten Sinn beeinflußt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13**. 659—62.) Benjamin.

J. A. Prins, *Die totale Reflexion von Röntgenstrahlen.* Vf. hat Verss. mit reinem Fe ausgeführt, welche die Abhängigkeit der Reflexion der Röntgenstrahlung von der Absorption zeigen. (Nature **120**. 188—89. Groningen [Holl.], Univ.) E. Josephy.

William Duane, *Der Charakter der Gesamt- oder der kontinuierlichen Spektrumstrahlung.* Vf. untersucht die Strahlung, die durch Elektronenstoß auf Atome hervorgerufen wird, wenn deren kinet. Energie im Augenblick des Stoßes untereinander gleich ist. Zu diesem Zweck wird eine Vers.-Anordnung getroffen, in der Elektronen, ausgesandt von einer Glühelektrode, in Hg-Dampf von geringem Druck schießen. Bei einer großen Anzahl von Stößen überträgt das Elektron fast die gesamte kinet. Energie auf das Strahlungsquantum, wenn es dieses hervorruft. Die hierdurch angeregte Strahlung ist dann nahezu wenn nicht sogar exakt monochromatisch. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13**. 662—70. Harvard Univ.) Benjamin.

G. H. Dieke und **Harold D. Babcock**, *Die Struktur der atmosphärischen Absorptionsbanden vom Sauerstoff.* Es wird der Vers. gemacht, die Bandenstruktur des atmosphär. Sauerstoffes möglichst genau zu messen. Die gefundenen Linien werden tabellar. geordnet u. die Struktur der Banden diskutiert. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13**. 670—78. Norman Bridge Lab. u. Mount Wilson Obs.) Benjamin.

Francis A. Jenkins, **Henry A. Barton** und **Robert S. Mulliken**, *Die β-Banden des Stickoxydes. I. Messungen und Quantenanalyse.* Unter Benutzung einer aktiven Stickstoffquelle werden die β-Banden von NO im Gebiet von 2300—5300 Å photograph. aufgenommen. Jede vollständige Bande besteht aus 2 Subbanden mit einem P u. einem R-Zweig von gewöhnlichem Typus u. auch einem schwachen Q-Zweig. Die 6 Zweige des Spektrums werden für jede der 18 Banden ausgemessen u. die Wellenzahlen für die 20—30 Linien in den P- u. R-Zweigen tabellar. aufgenommen. An Hand der Messungen werden die Entstehungsmöglichkeiten diskutiert u. die Konstanten des Stickoxydmol. berechnet. (Physical Rev. [2] **30**. 150—74. New York, Univ.) Benjamin.

Henry A. Barton, **Francis A. Jenkins** und **Robert S. Mulliken**, *Die β-Banden des Stickoxyds. II. Intensitätsbeziehungen und ihre Auslegung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Gleichungen von Hönl u. London, die die relativen Linienintensitäten des Banden-

spektrums voraussagen, werden an der β-Bande des Stickoxyds (Übergang $^2P \rightarrow {}^2P$) untersucht. Die erhaltenen Aufnahmen des β-Bandenspektrums werden ausgemessen mit einem Densitometer. Die erhaltenen Werte werden mit der Theorie verglichen. Die beste Übereinstimmung wird erhalten, wenn man annimmt, daß die effektive Temp. der aktiven Stickstoffquelle gegen 47° beträgt. Die beobachteten Linienintensitäten sind dann in guter Übereinstimmung mit den von Hönl u. London berechneten Gleichungen. Mögliche leichte Abweichungen von exakter Übereinstimmung werden eingehend diskutiert. Die Banden $^2P_1 \rightarrow {}^2P_1$ u. $^2P_2 \rightarrow {}^2P_2$ in jeder Bande sind nach Befund ungefähr von gleicher Intensität, in Übereinstimmung mit der Theorie von Hund. Die Kurven für die potentielle Energie der NO-Molekel als Funktion der Kernentfernung werden aus den Daten der ersten Arbeit (vorst. Ref.) berechnet. (Physical Rev. [2] **30**. 175—88. New York, Univ.) Benjamin.

Robert S. Mulliken, *Elektronenzustände und Struktur des Bandenspektrums in zweiatomigen Molekülen. V. Banden des violetten CN (2 S—² S) Typ.* (IV. vgl. S. 544.) Theoret. Intensitätsformeln anwendbar auf die violetten Banden vom CN-Typ werden mit Hilfe der Summenregel erhalten. Die erhaltenen Gleichungen sagen zwei Zweige ($Q_{1,2}$ u. $Q_{2,1}$), die bisher unbekannt waren, voraus. Diese Q-Zweige müssen von ihren ersten Gliedern ab an Intensität abnehmen. Die erste $Q_{1,2}$ (oder $Q_{2,1}$)-Linie muß die erste Linie des R- (oder P-)Zweiges begleiten. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Theorie von Hulthén über die Banden von CaH. Weiter wird die Energiedifferenz zwischen den ²S-Termen, die einem $+\varepsilon$ u. $-\varepsilon$ entsprechen, betrachtet. In allen Fällen kann die Anordnung der Terme bestimmt werden, ausgenommen des Anfangszustandes der B-Bande von CaH. Hier wird $F_1 > F_2$ gefunden. (Physical Rev. [2] **30**. 138—49. New York, Univ.) Benjamin.

Ralph A. Sawyer, *Das Bor-Bogenspektrum.* Vf. hat 3 neue Dubletts im Bogenspektrum von Bor gefunden. In einer He-Glimmentladung im Innern einer mit Borpulver bestrichenen Kohlehohlkathode kommen die Borbogenlinien gut heraus. Die Wellenlängen, Intensitäten, ν-Werte, Serienzuordnung, Termwerte u. effektive Quantenzahlen der Linien des Borbogenspektrums sind tabellar. angegeben. (Naturwiss. **15**. 765—66. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) E. Josephy.

O. W. Richardson, *Das Bandenspektrum des Wasserstoffs: neue Banden im Violett.* (Vgl. Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **113**. 368; C. **1927**. I. 1792.) Vff. hat zwei neue Bandensysteme im sek. Wasserstoffspektrum gefunden. Der Kern der 1. Bande, *A*-Bande genannt, liegt bei λ 4633,95 (9). Die 2. Bande, die *B*-Bande, enthält kurzwelligere Linien, sie erstreckt sich bis ins Ultraviolett. Beide Banden haben dieselbe Struktur. Für die Endzustände dieser Banden werden die Dissoziationswärmen berechnet. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **115**. 528 bis 548.) E. Josephy.

Rayleigh, *Die „verbotene" Linie von Quecksilber bei λ 2270 in Absorption.* (Vgl. Nature **119**. 778; C. **1927**. II. 1236.) Es ist Vf. gelungen, die nach dem Auswahlprinzip verbotene Hg-Linie bei λ 2270 nun auch in Absorption zu erhalten. Diese Beobachtung zeigt, daß ein direkter Übergang des Hg-Atoms von n. zum metastabilen angeregten Zustand auftreten kann. (Nature **120**. 295. Chelmsford.) E. Josephy.

L. S. Ornstein und **H. C. Burger**, *Intensität verbotener Multipletts.* Vff. haben die Summenregeln u. Intensitätsformeln für n. Multipletts an verbotenen Multipletts des *Cd*-Bogens geprüft u. ihre Gültigkeit auch für diesen Fall bestätigt. Ferner wurde untersucht, wie das Verhältnis der verbotenen Linien relativ zu den nicht verbotenen Linien von den Umständen abhängt. Es zeigte sich dabei, daß das Verhältnis $p\,f/p\,d$ eine Funktion des Druckes ist u. zwar angenähert proportional $p^{0,4}$. Bei konstantem Druck nimmt $p\,f/p\,d$ mit wachsender Stromstärke zu. Bei Atmosphärendruck ist $p\,f/p\,d$ für das 1. Glied 0,01, für das 2. 0,10. Das Verhältnis 10 dieser beiden Zahlen ist unabhängig von den äußeren Umständen u. für das Cd-Atom charakterist. (Naturwiss. **15**. 670—71. Utrecht, Univ.) E. Josephy.

W. F. C. Ferguson, *Das Spektrum von Goldchlorid.* Dampf von $AuCl_3$ wurde in einen Strom von akt. Stickstoff gebracht u. das Spektrum untersucht. Es traten starke Banden von $AuCl^{35}$, schwächere von $AuCl^{37}$ auf u. Au-Linien bei 4792,6, 3122,8, 3029,2, 2748,3, 2676,0, 2641,5 2428,0 u. 2352,7 Å. (Nature **120**. 298. New York, Univ.) E. Josephy.

G. Calcagni, *Wirkung des magnetischen Feldes auf optisch aktive Substanzen.* Die zur Erzeugung des Magnetfeldes benötigte Apparatur bestand einfach aus einer Spule von 0,8 mm-Draht, der direkt auf das Polarisationsrohr aufgewickelt worden

war. Als Stromquelle diente die Hausleitung mit 115 V Wechselstrom, der in einem elektrolyt. Umformer in einen Gleichstrom von 23 V u. 7,5 Amp. verwandelt wurde. Infolge Erwärmung des Drahtes ist die Ablesungszeit auf wenige Sekunden beschränkt, daher sind die Resultate noch mit relativ großen Fehlern behaftet. Durchläuft der Strom die Spule im Uhrzeigersinne (vom Standpunkt des Beobachters aus gesehen), so wird die Drehung nach links verschoben, im umgekehrten Falle nach rechts. Auch opt. inakt. Substanzen werden im gleichen Sinne opt. akt., während sie sich im Felde befinden. Die Ablenkung beträgt bei Verwendung von 2 dm-Rohr nach beiden Richtungen 2 bis 2,5°, unabhängig von der Substanz u. von der Konz. ihrer Lsg. Geprüft wurden: Glucose, Rohrzucker, Weinsäure, Gerbsäure, racem. Milchsäure, Amylalkohol, Eucalyptusessenz, Ricinusöl u. W. Ist das Rohr mit Luft gefüllt, bleibt jeder Effekt aus. (Notiziario chim.-ind. **2**. 429. Bologna, R. Ist. Tecnico.) Ohle.

A. Filippow, *Ultraviolette Fluorescenz der Dämpfe des JBr.* Vf. hat die ultraviolette Fluorescenz von Dämpfen von Br_2, JCl u. *JBr* untersucht. Die Anregung von Br_2 u. JCl durch das äußerste vom Quarz durchgelassene Licht war ohne Erfolg. Bei Bestrahlung des JCl mit Al-Funken trat schwaches violettes Leuchten auf, das nur aus Banden des Jods besteht. Im JBr-Dampf trat bei Einw. des äußersten vom Quarz durchgelassenen Lichtes ein Bandenfluorescenzspektrum mit Banden bei 3500, 3400, 3325, 3265, 3205, 3160, 3120, 3050, 3015 auf. Wird dem JBr-Dampf N_2 von 260 mm Druck beigemischt, so entstehen Banden mit Maxima bei 3860, 3715, 3550, 3425, 3160, 3045 Å. (Naturwiss. **15**. 682—83. Leningrad, Opt. Staatsinst.) E. Jos.

M. Poljakow, *Das Kontaktaktivieren des Wasserstoffs durch Metalle.* Vorläuf. Mitt. Vf. berichtet über eine neue *Luminescenz*erscheinung, die im Zusammenhang mit der Kontaktaktivierung steht. Leitet man H_2 über bis 400—800° erhitztes Pd, Ni oder Fe im bis 3—5 mm Hg evakuierten Rohr, so ist keine Luminescenz beobachtbar. Eine violette helle Luminescenz (bisweilen auch grün oder gelb) ist dagegen sichtbar, wenn dem H_2-Strome in Distanz vom Metall ein schwacher O_2- oder Luftstrom beigemischt wird. Leitet man aber H_2 u. O_2 gemischt über das Metall bei sonst gleichen Bedingungen, so tritt keine Luminescenz auf. Diese bleibt auch bei Drucken über 20 mm aus. Bei noch höheren Drucken u. Tempp. erhält man die gewöhnliche Wasserstofflamme. (Naturwiss. **15**. 539—40. Jekaterinoslaw, Berg. Inst.) E. Josephy.

H. Beutler und **B. Josephy**, *Resonanz bei Stößen zweiter Art. Beobachtungen an sensibilisierter Fluorescenz und Chemiluminescenz.* In ein Quarzgefäß wurden Hg- u. Na-Dampf eingeführt u. mit gekühlter Hg-Dampflampe beleuchtet. Die Fluorescenzstrahlung des Na ist als rötliches Licht (Kontrastwrkg.) mit bloßem Auge sichtbar. Die spektrograph. Aufnahme zeigt eine besonders auffallende Intensitätsverteilung, derart, daß diejenigen Linien der Nebenserien am stärksten auftreten, deren oberes Energieniveau einer möglichst vollständigen Aufnahme der Anregungsenergie des Hg entspricht, also abweichend von der Intensitätsverteilung im Bogenspektrum u. der in der Chemiluminescenz bei der Rk. mit Cl_2. Bei Induktorenentladung in Na-Dampf, dem Hg-Dampf zugesetzt ist, tritt im Vergleich zur Entladung in reinem Na-Dampf eine Verstärkung der höheren Glieder der Nebenserien im Verhältnis zu den niederen Gliedern auf. Bei der Chemiluminescenz des Na bei der Rk. mit Sublimat erscheinen die Linien $5S - 2P$, $5D$, $6D - 2P$ u. $7S - 2P$ verstärkt. Die Beobachtungen zeigen, daß die Energie eines angeregten Atoms beim Stoß möglichst als Anregungsenergie des gestoßenen Atoms wiedererscheint, u. daß eine Verwandlung eines Teils der Anregungsenergie in translator. Energie nur mit viel geringerer Wahrscheinlichkeit stattfindet. Diese „Resonanz" ist so scharf, daß trotz einer mittleren translator. Energie von 3 Cal. Terme, die um 1 Cal. abweichen, schon viel seltener erreicht werden. (Naturwiss. **15**. 540. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal.-Chem. u. Elektrochem.) E. Josephy.

E. Newton Harvey, *Über die Entstehung von Lichtquanten und den Verbrauch von Sauerstoffmolekülen bei der Luminescenz von Cypridina.* Der Chemiluminescenz von Cypridina wird die Rk. zugrundegelegt:

$$\text{Luciferin} + {}^1/_2\,O_2 = \text{Oxyluciferin} + H_2O + 54\ \text{cal.}$$

Es wird ein Verbrauch von 88 Moll. zur Emission eines Quants des Luminescenzmaximums ($\lambda = 0{,}48\ \mu$) ausgerechnet. (Journ. gen. Physiol. **10**. 875—81. Princeton, Univ.) Wajzer.

George B. Kistiakowsky, *Die Einwirkung von Licht auf Chlor.* Von den verschiedenen Autoren, die die Einw. von Licht auf Chlorgas untersucht haben, nehmen die einen Dissoziation der Chlormolekel an, während die andern glauben, daß W. zu

Vervollständigung des photochem. Primäreffektes notwendig ist u. daß in völlig trockenem Gas die aufgenommene Energie durch Fluorescenz wieder abgegeben wird. Demnach sollte trockenes Gas fluorescieren. Vf. zeigt, daß letzteres höchstens für 5% der aufgenommenen Lichtenergie der Fall sein kann, indem er die Austrahlung senkrecht zum einfallenden Strahl mittels einer Thermosäule maß. Auch zeigte sich bei Spektralaufnahmen, die ebenfalls senkrecht zum Lichtstrahl ausgeführt waren, keine Spur eines Spektrums. Die Lichtabsorption von extrem getrocknetem u. feuchtem Chlor erwies sich völlig gleich. — Diese Ergebnisse lassen sich schwer mit dem Befunde vereinen, daß der BUDDE-Effekt (vgl. z. B. WEIGERT, Ztschr. physikal. Chem. **106**. 426; C. **1924**. I. 459), d. h. Ausdehnung des Gases beim Belichten, nur bei feuchtem Chlorgas deutlich ist, während er bei trockenem sehr klein ist. Vf. hält es für möglich, daß Chlorgas bei der Aufnahme von Lichtenergie im Gebiete kontinuierlicher Absorption immer in Atome dissoziiert, unabhängig vom Reinheitsgrade, daß aber die Rekombination, die die Wärme liefert u. so die Ausdehnung verursacht, durch W. katalytisch beschleunigt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2194—2200. Princeton, Univ. Labor. f. phys. Chemie.) KLEMM.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

D. L. Chapman, *Bemerkung über die Theorie der Anziehung der Ionen untereinander von Debye und Hückel.* Es werden einige Schwierigkeiten besprochen, die sich bei der Anwendung der Theorie auf Ionen von geringen Durchmessern ergeben. (Trans. Faraday Soc. **23**. 443—45.) BENJAMIN.

G. Fuseya und **M. Nagano**, *Allgemeine Eigenschaften der zu Elektrolyten zur Erzielung guter Niederschläge zugesetzten Stoffe.* IV. *Wirkung der verschiedenen Bedingungen auf die krystalloidalen Zusatzmittel.* (Vgl. Trans. Amer. elektrochem. Soc. **50**. 28 S. Sep.; C. **1926**. II. 3089 u. S. 163.) (Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **30**. 307—17. — C. **1927**. II. 163.) TAMAKI.

H. J. Blikslager, *Beitrag zur Kenntnis der Elektrochemie von geschmolzenen Salzen.* Konzentrationsketten von Ni gegen $NiCl_2$ wurden gemessen, wobei ein Gemisch der Alkalichloride als Lösungsm. diente. Die gefundenen Potentialdifferenzen waren größer als die nach der NERNSTschen Formel zu erwartenden, während Kontrollmessungen an Ag gegen AgCl u. Pb gegen $PbCl_2$ die theoret. Werte lieferten u. somit die Brauchbarkeit der Anordnung erwiesen. *Co* gegen $CoCl_2$-Lsgg. gemessen, ergab keine reproduzierbaren Werte. Die bei der Elektrolyse der $NiCl_2$-Lsgg. auftretende Polarisation wurde gemessen. Der Vers., eine Co-Ni-Legierung aus der Chloridschmelze abzuscheiden, ergab selbst bei hohem $CoCl_2$-Überschuß nur Legierungen mit höchstens 15,4% Co. Auch *Fe-Co-Legierungen* wurden abgeschieden, wobei sich Fe gegenüber dem Co verhielt wie dieses gegen Ni. Die Abscheidungsfolge ist also Ni-Co-Fe. Mn-Fe-Legierungen ließen sich nicht abscheiden. Mn erweist sich mithin viel negativer als Fe. Der Farbübergang von Dunkelrot zu Blau beim Anheizen der $NiCl_2$-Alkalichloridschmelzen tritt, wie Widerstandsmessungen an Pastillen zeigten, beim Schmelzen auf. Die Gesamtheit der Verss. führt den Vf. zur Annahme, daß in den Nickel-Alkalichloridschmelzen komplexe Ionen vorkommen vom Typus $NiCl_x^{(x-2)}$ wie $NiCl_3^-$ oder $NiCl_4^{--}$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**. 305—27. Amsterdam, Univ.) HEIMANN.

A. Brester, *Potentialmessungen in verdünnten Lösungen von Elektrolyten.* Vf. mißt die Potentialsprünge: *Ag* gegen $AgNO_3$, $AgClO_4$ u. Ag_2SO_4, sowie von *Cd* gegen $CdCl_2$, $CdBr_2$ u. CdJ_2. Aus den gefundenen Werten wird der Aktivitätsfaktor *f* errechnet u. mit dem nach den Formeln von DEBYE-HÜCKEL ermittelten verglichen. Bei zunehmender Verdünnung nähert sich *f* dem Grenzwert 1, erreicht ihn aber bei 10^{-3}-n. noch nicht. Der Faktor *a* für den Ionendurchmesser in der ausführlichen Formel darf selbst bei 10^{-3}-n. noch nicht vernachlässigt werden. Der Wert für *a* sinkt, wenn höherwertige Ionen zugegen sind. Beträgt er z. B. 3×10^{-8} für $AgNO_3$, so ist er für Ag_2SO_4 nur 1×10^{-8}. In der Reihe $CdCl_2$-$CdBr_2$-CdJ_2 sinkt die aus den Potentialmessungen errechnete Dissoziationskonstante *K* von links nach rechts. Bei dem mithin am meisten dissoziierten $CdCl_2$ ergibt sich durch Berücksichtigung des Aktivitätsfaktors eine wesentliche Verbesserung in der Konstanz von *K*. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**. 328—41. Amsterdam, Univ.) HEIMANN.

Warren C. Vosburgh, *Zellen vom Typus der Standardzellen mit niedriger elektromotorischer Kraft.* Die Zellen: 1. (Cd, Pb)$_{\text{Amalgam}}$ | $CdCl_2 \cdot 2{,}5\,H_2O_{\text{ges. Lsg.}}$ | $CdCl_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$ + $PbCl_{2\,\text{ges. Lsg.}}$ | Pb$_{\text{Amalgam}}$ u. 2. (Cd, Pb)$_{\text{Amalgam}}$ | $CdJ_{2\,\text{ges. Lsg.}}$ | CdJ_2 + $PbJ_{2\,\text{ges. Lsg.}}$ |

$Pb_{Amalgam}$ wurden aufgesetzt u. monatelang beobachtet; die EK. wurde bei 25° u. zwischen 5 u. 40° mit 5° Intervall gemessen, um festzustellen, ob sie als Standardzellen mit niedriger EK. brauchbar sind. Beide erfüllen die Voraussetzungen nicht. Denn zunächst sind die Temp.-Koeff. groß. 1. hat zudem von 15—26,2° fallende, oberhalb 26,2 bis 40° steigende EK.; dieser Umwandlungspunkt kann bei fallender Temp. unterschritten werden. Sonst ist 1. gut reproduzierbar u. bis zu 6 Monaten konst. (EK. bei 25° 0,13872, bei 15° 0,14030, bei 40° 0,14082 Volt.) 2. zeigte ausgeprägte Hysteresis. Die Rk.-Wärmen sind in Übereinstimmung mit thermochem. Messungen. — Entsprechende Zellen mit Bromiden u. Sulfaten erwiesen sich als nicht konstant (vgl. auch MELLON u. HENDERSON, Journ. Amer. chem. Soc. **42**. 680; C. **1920**. III. 269). (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2222—29. Newport, Eppley-Lab.) KLEMM.

Henry J. S. Sand, *Heyrovskys Theorie der Wasserstoffüberspannung und andersartige Annahmen.* Vf. verwirft die auf Verss. von HERASYMENKO gestützte Theorie HEYROVSKYS (Rec. Trav. chim. Bays-Pas **44**. 499; C. **1925**. II. 1258), die intermediäre Bldg. von negativ geladenen H-Partikeln an der Elektrodenoberfläche annimmt. Vf. gelangt auf der Grundlage der gleichen Verss. zur Annahme eines Komplexions der Zus. $H_3^{\cdot\cdot}$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**. 342—49. London, Sir John Cass Techn. Inst.) HEIMANN.

Francis A. Smith, *Die Leitfähigkeit von Säuren und Salzen in flüssigem Ammoniak.* Um festzustellen, ob die Metallsalze der Säuren des Ammoniaksystems in fl. NH_3 in größerem Umfange ionisieren, als die entsprechenden Säuren, maß der Vf. die Leitfähigkeit von 22 Substanzen in fl. NH_3 bei —33,5°. Die Kurven lassen erkennen, daß nur einige wenige mehr als angenähert dem Verdünnungsgesetz von KRAUS u. BRAY entsprechen. Offensichtlich verhalten sich manche der untersuchten Substanzen nicht als einfache binäre Elektrolyte. In allen Fällen, bis auf einen, sind die Alkalimetallsalze viel bessere Leiter als die entsprechenden Säuren. Die *Säureamide* sind sehr schlechte Leiter, während ihre Alkalimetallsalze gute Leiter sind u. sich als binäre Elektrolyte verhalten. Die Leitfähigkeit der Ammonokohlensäuren u. ihrer Alkalimetallsalze wächst mit der Deammonation an u. fällt mit der Polymerisation. Die am vollständigsten ammonierten Säuren u. die höher polymerisierten sind sehr schlechte Leiter, während das monomol. Deammonationsprod. $HN(CN)_2$ selbst in wss. Lsg. eine starke Säure ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2162—67. Stanford Univ. [Calif.].) KINDSCHER.

Francis A. Smith, *Eine Fehlerquelle bei Leitfähigkeitsmessungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vers.-Ergebnisse des Vfs. bestätigen die Schlüsse von WASHBURN (Journ. Amer. chem. Soc. **38**. 2431; C. **1917**. I. 555) u. von SCHLESINGER u. READ (Journ. Amer. chem. Soc. **41**. 1727; C. **1920**. II. 477), daß die Benutzung einer Leitfähigkeitszelle auf Lsgg. beschränkt ist, die Widerstände derselben Größenordnung haben, als die zur Best. der Zellenkonst. benutzten Lsgg., da sich die Zellenkonst. mit dem Widerstand der gemessenen Lsg. ändert. Es ergab sich weiterhin, daß der Widerstand zwischen dem weit entfernten Elektrodenpaar einer 3-Elektrodenzelle mehr u. schneller anwächst, als derjenige, der zwischen dem konzentr. Paar gemessen wurde, bis der Grenzwiderstand des ersteren erreicht ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2167—71. Stanford Univ. [Calif.].) KINDSCHER.

I. M. Kolthoff, *Die Dissoziationskonstanten der unterphosphorigen Säure und der Phosphorsäure.* Die erste Dissoziationskonstante der H_3PO_3 u. die Konstante der H_3PO_2 nehmen mit zunehmender Konz. bedeutend zu. Bei H_3PO_2 ist K in 0,001-mol. Lsg. bei 18° gleich $1,0 \times 10^{-2}$, in 0,05-mol. Lsg. $6,2 \times 10^{-2}$. Bei H_3PO_3 ist K_1 in 0,001-mol. Lsg. $1,6 \times 10^{-2}$, in 0,1-mol. Lsg. $6,2 \times 10^{-2}$. Die 2. Dissoziationskonstante der H_3PO_3 ist bei 18° gleich 2×10^{-7}. Die 3. Dissoziationskonstante der H_3PO_4 ist bei 18° gleich 5×10^{-13}. Berücksichtigt man die Aktivität der Ionen, so läßt sich für die 1. Dissoziationskonstante der H_3PO_4 aus den Leitfähigkeitsangaben von ABBOT u. BRAY bei 18° ein Wert zwischen $8,5 \times 10^{-3}$ u. $9,5 \times 10^{-3}$ bei Konzz. zwischen 0,01 u. 0,1-mol. berechnen. Nach der KOSSELschen Theorie ist das Verh. der P-O-Säuren ganz abnormal. Man würde eine starke Zunahme der Dissoziationskonstanten in der Reihenfolge H_3PO_2-H_3PO_3-H_3PO_4 erwarten, was nicht mit den Tatsachen übereinstimmt. Die H_3PO_2 läßt sich wie eine starke Säure titrieren. Die H_3PO_3 ist als 1-bas. Säure gegen Dimethylgelb zu titrieren, wobei man eine Vergleichslsg. mit $p_H = 3,85$ benutzt. Als 2-bas. Säure kann sie scharf gegen Thymolphthalein bestimmt werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**. 350—58. Utrecht, Univ.) HEIMANN.

Alexander Bork, *Über die Dissoziationskonstante des α- und des β-Alanins und über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen beider Isomere.* Vf. bestimmt die Dissoziationskonstanten des *β-Alanins* bei 25° u. findet $k_{Säure} = 9{,}7 \cdot 10^{-11}$, $k_{Base} = 4{,}6 \cdot 10^{-11}$; zum Unterschied von den α-Aminosäuren ist also bei *3*-Alanin $k_{Säure}$ nur wenig größer als k_{Base}. Vergleich mit den Werten von WINKELBLECH (Ztschr. physikal. Chem. **36**. 546 [1901]) für α-Alanin zeigt, daß β-Alanin die stärkere Base, α-Alanin die stärkere Säure ist. Die Leitfähigkeit des β-Alanins ist sehr gering. Für β-Alanin ist $\Lambda_\infty = 112{,}7$, die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations des Chlorhydrats 37,5; für *α-Alanin* erhält Vf. $\Lambda_\infty = 100{,}9$, Wanderungsgeschwindigkeit des Kations 25,7 u. daraus $k_{Base} = 2{,}5 \cdot 10^{-12}$. Die große Verschiedenheit in den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Kationen hängt vielleicht mit der Asymmetrie des C-Atoms im α-Alanin zusammen. (Ztschr. physikal. Chem. **129**. 58—68. Moskau, Univ.) KRÜ.

L. Tiere und **V. Ricca**, *Über den elektrischen Widerstand von Wismut, das in einem magnetischen Felde erstarrt ist.* (Vgl. TIERI u. PERSICO, Elettrotecnica **10**. Nr. 10 [1923].) Messung des elektr. Widerstandes von *Bi*-Zylindern, die ohne u. bei Ggw. eines magnet. Feldes von 4000 Gauss erstarrt sind, sowie auch das Aussehen der Bruchflächen bestätigen den früher aus der Veränderung des HALLschen Koeffizienten gezogenen Schluß, daß das Magnetfeld die Orientierung der Krystalle beeinflußt, derart, daß die Krystalle sich im Felde mit der Hauptachse in die Richtung der Kraftlinien einstellen. (Nuovo Cimento **4**. 248—51. Messina, Univ.) KRÜGER.

Yoshio Tanaka und **Yuzaburo Nagai**, *Untersuchungen über die Entzündbarkeit von Wasserstoff.* IV. *Der Einfluß von Dimethylselenid und Dimethyltellurid auf die Grenze der Entflammbarkeit von Wasserstoff-Luftgemischen.* (III. vgl. S. 24.) Es wird der Einfluß von *Dimethylselenid* u. *Dimethyltellurid* auf die Entzündbarkeit von *Wasserstoff-Luft*-Gemischen untersucht. Das Vers.-Gefäß ist ein 65 cm langer Glaszylinder mit einem Durchmesser von 5 cm. Die Entzündung wird durch elektr. Funken hervorgerufen. Bei diesen Verss. ergeben sich folgende Resultate: Folgenden Molprozenten von Dimethylselenid in Grenzgemischen 0; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00 entsprechen folgende Molprozente von Wasserstoff in Grenzgemischen (untere bzw. obere Grenzen): 8,8 bzw. 71; — bzw. 51,5; 9,6 bzw. 42,5; 8,3 bzw. 37,5; — bzw. 31,5. Folgende Molprozente von Dimethyltellurid in Grenzgemischen: 0; 0,5; 1,00; 2,00 entsprechen folgende oberen Grenzen der Molprozente von Wasserstoff in Grenzgemischen: 71; 53; 43; 40. Die Ergebnisse werden zur Diskussion der CHATELIERschen Regel benutzt. Der Einfluß des Tellurids u. des Selenids ist ähnlich dem der Halogenalkyle, des *Diäthylselenids* u. *Selenwasserstoffes*, wie sich aus einer graph. Zusammenstellung aller dieser Substanzen ergibt. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **3**. 348—51.) BENJAMIN.

J. Duclaux, *Gastheorie und Zustandsgleichung.* II. Aus einer früher (Journ. Physique Radium [6] **5**. 331; C. **1925**. I. 1571) gegebenen Gastheorie des Vf. (Ausschluß der Fernwrkg. zwischen Gasmoll. unter Annahme nebeneinander existierender einfacher u. Doppelmoll.) läßt sich die Berechnung der spezif. Wärme als Summe 1. einer spezif. Wärme ohne Veränderung des Molekularzustandes u. 2. der Dissoziationswärme der Doppelmoll. ableiten. Durchgeführte Rechnungsbeispiele für CO_2 u. Luft zeigen die Übereinstimmung mit der Beobachtung. — Es werden mehrere Typen von Zustandsgleichungen aufgestellt für verschiedene Annahmen über die Dissoziation der (in kleiner Anzahl vorhanden gedachten) Doppelmoll. Für die innere Reibung ergibt sich aus der Theorie des Vf. die SUTHERLANDsche Gleichung, deren Konstante sich danach berechnen läßt. Ein Einwand von ROCARD (Journ. Physique Radium [6] **6**. 199 [1925]) wird widerlegt. (Journ. Physique Radium [6] **8**. 336—43. Montpellier, Fac. des sciences.) R. K. MÜLLER.

G. E. Gibson und **Benjamin Sosnick**, *Eine Berechnung der freien Energie und der Fugazität in Gasgemischen von Äthylen und Argon.* Um die Regel von LEWIS u. RANDALL (Thermodynamics and the free energy of Chemical Substances, New York **1923**), daß die Fugazität einer Komponenten sich als Prod. des Molenbruchs u. der Fugazität des reinen Stoffes bei dem Drucke der Mischung ergibt, zu prüfen, wurden für die Messungen von MASSON u. DOLLEY (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **103**. 524; C. **1923**. III. 533) die entsprechenden Rechnungen angestellt. Bei niedrigen Drucken ist die Regel nahezu erfüllt, bei 50 at beträgt der Fehler, je nach dem Molenbruch 0—20%, bei 100 at von 0—100%. Für die freien Energien ergeben sich für Argon bei 50 at Abweichungen bis 96, bei 100 at 440 cal. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2172 bis 2179. Berkeley, Univ.) KLEMM.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Giuseppe Rossi, *Beitrag zum Studium der Koagulation der kolloiden Schwefellösungen.* Ein nur schwach opalisierendes *S-Sol* wird beim Kochen undurchsichtig u. flockt schließlich aus. Vf. bestimmt die von den Teilchen adsorbierte Elektrolytmenge, indem er die elektr. Leitfähigkeit des elektrolythaltigen S-Sols u. der reinen Elektrolytlsg. bei verschiedenen Tempp. mißt, u. findet, daß sich die Adsorption beim Erwärmen ändert, jedoch bei Solen mit hohem u. geringem Elektrolytgehalt in verschiedener Weise. Die Koagulationserscheinungen hängen mit den Änderungen des Adsorptionsvermögens für die stabilisierenden Ionen zusammen. (Rev. gén. Colloides **5.** 581—84. Bologna, Univ.) KRÜGER.

M. Aschenbrenner, *Strömungsdoppelbrechung und Thixotropie bei Aluminiumhydroxydsolen.* Die Strömungsdoppelbrechung von Al_2O_3-*Sol* ist von den Darst.-Bedingungen abhängig. Nach WILLSTÄTTER durch Peptisation des Aluminiumhydroxydgels B mit 1%ig. HCl erhaltenes Sol zeigte keine Strömungsdoppelbrechung; geeignete Sole entstehen jedoch bei langsamer Hydrolyse von Al-Diacetat nach CRUM bei 60—70°. Die Strömungsdoppelbrechung nimmt durch Altern zu. Bei hoher Solkonz. ist die Strömungsdoppelbrechung sehr stark, sie fällt aber bei Verdünnung außerordentlich schnell. Zusatz von Elektrolyten (*KCl, KBr, F', OH', CNS', J', $K_3Fe(CN)_6$, Na_2SO_4, $K_4Fe(CN)_6$, Eosinkalium, Tartrat*) zu einem durch Verdünnen isotrop gemachten Sol bewirkt das Auftreten von Strömungsdoppelbrechung, wenn ein bestimmter Schwellenwert an Elektrolyt überschritten ist; bei steigender Elektrolytkonz. geht die Wrkg. durch ein Maximum. Bei allen Elektrolyten u. allen Konzz. wird schließlich ungefähr derselbe Endwert der Strömungsdoppelbrechung erreicht, aber die dazu erforderliche Zeit ist sehr verschieden. Bei sehr hohen Elektrolytkonzz. erstarrt das Sol zu einer festen Gallerte, die durch Schütteln nicht mehr zu verflüssigen ist u. keine Strömungsdoppelbrechung zeigt. In demselben Konzentrationsbereich, wo die Elektrolyte Strömungsdoppelbrechung hervorrufen, tritt auch Thixotropie (reversible Sol-Gelumwandlung durch Schütteln verflüssigter Sole) auf; die Erstarrungsgeschwindigkeit des durch Schütteln wieder verflüssigten Gels nimmt ebenfalls mit der Elektrolytkonz. bis zu einem Maximum zu u. dann wahrscheinlich wieder ab. Der Einfluß der einwertigen Anionen entspricht mit Ausnahme von CNS' ihrer Stellung in der lyotropen Reihe; die Anionenwrkg. nimmt mit steigender Wertigkeit u. Adsorbierbarkeit sehr stark zu. Beim Einbringen eines *Zn*-Stabes in ein durch Verdünnen isotrop gewordenes Sol trat nach einiger Zeit Strömungsdoppelbrechung u. Thixotropie auf. Ggw. von 0,5‰ *Gelatine* hemmt die Strömungsdoppelbrechung durch Zusatz von KCl völlig, Rohrzucker ist ohne merklichen Einfluß. *Glykokoll* u. *Alanin* hemmen die Verfestigung des Sols außerordentlich u. verzögern auch stark das Auftreten von Strömungsdoppelbrechung in Ggw. von KCl; entsprechend der TRAUBEschen Regel ist Alanin in beiden Fällen viel wirksamer als Glykokoll. Die durch Elektrolytzusatz erzeugte Strömungsdoppelbrechung verschwindet beim Erhitzen des Sols u. kehrt beim Abkühlen langsam wieder u. zwar um so schneller u. vollständiger, je weniger Elektrolyt vorhanden ist. Bei reinem Sol nimmt die Strömungsdoppelbrechung durch Erhitzen sehr zu; diese Wärmedoppelbrechung wird dann durch Elektrolyte (KCl, KBr, KOH, LiCl, α-Aminovaleriansäure) in Konzz., die viel niedriger sind als der Schwellenwert, bei der eine Wrkg. der Elektrolyte auf die Entstehung von Strömungsdoppelbrechung beobachtet wird, zum Verschwinden gebracht. Enthält das Sol schon vorher diese geringen Elektrolytmengen, so tritt keine Erhöhung der Strömungsdoppelbrechung durch Erwärmen ein. Beim Abkühlen des reinen Sols sinkt die Strömungsdoppelbrechung allmählich auf den ursprünglichen Wert. Beim Erhitzen nimmt auch die Zähigkeit u. Elastizität der Sole stark zu. Vielleicht findet beim Erhitzen ein reversibler Adsorptionsrückgang u. eine Verminderung des ζ-Potentials u. damit eine reversible Umgruppierung der Teilchen unter Bldg. eines instabileren Zustandes statt. Durch Dialyse wird die Strömungsdoppelbrechung um ein Vielfaches gesteigert; auch die Zähigkeit wächst stark. Die Strömungsdoppelbrechung im dialysierten Sol wird durch geringe Mengen von Elektrolyten aufgehoben. Die Wrkg. der Dialyse beruht vielleicht auf einer Verminderung des ζ-Potentials (irreversibler Adsorptionsrückgang u. irreversible Umgruppierung). Das nach WILLSTÄTTER gewonnene Sol hat ebenfalls thixotrope Eigg. Quantitative Messungen der Strömungsdoppelbrechung bei Zusatz von KCl ergeben einen eigentümlichen Einfluß der Viscosität des Sols; bei zu großer Viscosität wird die Strömungsdoppel-

brechung vermindert; letztere steigt, wenn die Zähigkeit durch Schütteln verringert wird, geht aber bei zu starkem Schütteln zurück. — Es besteht somit weitgehender Parallelismus zwischen Strömungsdoppelbrechung u. Thixotropie, doch bedingt eine Erscheinung nicht notwendig die andere. Zum Auftreten von Strömungsdoppelbrechung ist noch eine besondere Gestalt der Primärteilchen nötig. Vf. nimmt an, daß bei der Elektrolytwrkg. 2 Faktoren, etwa die Zahl der gebundenen Teilchen u. die Art der Bindung, eine Rolle spielen; die Viscosität wird von beiden in gleichem Sinne beeinflußt, die Strömungsdoppelbrechung dagegen von dem einen günstig, von dem anderen ungünstig. (Ztschr. physikal. Chem. **127**. 415—45. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem.) KRÜGER.

J. Voigt, *Zur Kenntnis geschützter Silberhydrosole. V. Reduktion von Silbernitratlösung durch Bestrahlen mit der Quarzlampe in Gegenwart von Schutzkolloiden.* (IV. vgl. C. **1927**. I. 2521.) Bestrahlung reiner $AgNO_3$-Lsgg. geringer Konz. mittels einer Quarzlampe führt nicht zur Bldg. eines *Ag-Sols*, doch tritt eine solche in Ggw. von Schutzkolloiden (*arab. Gummi, Eiweißabbauprodd.*, eiweißhaltige Verunreinigungen an den Korken) ein. Bei Versuchsanordnungen, wo die reduzierende Kraft des Schutzkolloids sehr gering ist u. wo andere Strahlen wirkungslos sind, kann ultraviolettes Licht noch Solbldg. herbeiführen. Bei hoher reduzierender Kraft des Schutzkolloids macht sich dagegen ein Einfluß der Wellenlänge kaum bemerkbar. Die Beschaffenheit des erhaltenen Ag-Sols hängt von der Natur u. der Konz. des bei der Bestrahlung anwesenden Schutzkolloids ab; ob sich darauf ein besonders feines Differenzierungsverf. für organ. Kolloide aufbauen läßt, kann Vf. noch nicht entscheiden. (Kolloid-Ztschr. **43**. 30—35. Göttingen.) KRÜGER.

F. Blank und **F. Urbach**, *Über kolloides Gold in Alkalihalogenidkrystallen.* Durch Schmelzen von Alkalihalogeniden mit Au-Halogeniden gelang es, gefärbte Krystalle herzustellen. Die Farbe scheint erst nach dem Erstarren aufzutreten u. ändert sich während der Abkühlung. Die schließlich bleibende Färbung ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. von der chem. Natur des geschmolzenen Salzes abhängig. Bei KCl wurden rotviolette, bei KBr blaue u. grüne, bei KJ gelbe Krystalle erhalten. Beim Auflösen in W. flockt das Au aus. Die kolloide Natur der Färbung läßt sich durch den Tyndallkegel nachweisen. (Naturwiss. **15**. 700. Wien.) E. JOSEPHY.

K. C. Sen, *Zur Theorie der Peptisation von Metallhydroxyden in Gegenwart von Nichtelektrolyten* (Vgl. S. 2160.) Wird $CeCl_3$-Lsg. in Ggw. von *Rohrzucker* mit steigenden Mengen NaOH versetzt, so existiert in der Nähe des Neutralitätspunktes ein gewisser Bereich, innerhalb dessen das Sol instabil ist; bei niedrigeren u. höheren Alkalikonzz. werden positiv oder negativ geladene *$Ce(OH)_3$-Sole* erhalten. Nichtelektrolyte wie Zucker u. Glycerin üben also in Abwesenheit eines Überschusses von $H^{\cdot}$-Ionen oder OH'-Ionen keine schützende Wrkg. auf $Ce(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ u. $Cr(OH)_3$ aus. An Hand der Literatur wird gezeigt, daß die Schutzwrkg. der sogen. Schutzkolloide u. Nichtelektrolyte ganz allgemein von der Ggw. anderer leicht adsorbierbarer Ionen in der Lsg. abhängt. Vf. nimmt an, daß die Nichtelektrolyte die Ionenpeptisation der Metallhydroxyde unterstützen, indem sie die Oberflächenenergie vermindern, die Hydration vergrößern u. das Teilchenwachstum hemmen. Das elektrokinet. Verh. von $Ce(OH)_3$-, $Fe(OH)_3$- u. $Cr(OH)_3$-Solen in Ggw. von Nichtelektrolyten läßt schließen, daß deren Stabilität hauptsächlich durch die elektr. Doppelschicht zwischen den Teilchen u. der Lsg. bestimmt wird. (Kolloid-Ztschr. **43**. 17—21. Allahabad [Indien], Univ.) KRÜ.

A. Boutaric, *Über die Möglichkeit, das elektrische Vorzeichen der Kolloide nach Belieben zu verändern.* (Vgl. BOUTARIC u. PERREAU, S. 227.) Bei der Flockung von *Gummigutt-* u. *Mastixsuspensionen* durch *$ThCl_4$, $CeCl_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$* u. *$Cr_2(SO_4)_3$* u. bei der Flockung von *$Fe(OH)_3$*-Solen durch *Na-Phosphat, -Citrat* u. *-Arseniat* u. *$K_4Fe(CN)_6$* treten 2 Flockungszonen auf. Bei der Flockung von *As_2S_3-Sol* mit verschiedenen mehrwertigen Ionen konnten keine 2 Flockungszonen erhalten werden; Zusatz von wenig As_2S_3 bringt die bei Gummiguttsol beobachtete Existenz von 2 Zonen zum Verschwinden. Der Einfluß von Konz. u. Teilchengröße der Suspension, von Elektrolyten (H_2SO_4, KCl, $BaCl_2$, KOH, KCl) u. anderen Kolloiden (Stärke, Dextrin, Albumin, Gelatine) auf Lage u. Größe der Flockungszonen wird untersucht. (Rev. gén. Colloides **5**. 585 bis 591. Dijon.) KRÜGER.

James W. Mc Bain und **George P. Davies**, *Eine experimentelle Prüfung des Gibbsschen Absorptionstheorems: Untersuchung der Oberflächenstruktur gewöhnlicher Lösungen.* Eine neue einfache dynam. Methode zur genauen Messung der absol. Absorption an einer Fl.-Luft-Oberfläche wird beschrieben; die einzelnen Faktoren, insbesondere Einfluß

der Größe der durchperlenden Luftbläschen, die Hüllen der zu prüfenden Lsgg. mit sich führen, sind sorgfältig untersucht, so daß für die untersuchten Systeme: wss. Lsgg. verschiedener Konzz. von p-Toluidin, Amylalkohol u. Campher quantitative Werte gegeben werden können, die auf einige % sicher sind. Die so erhaltenen Beträge übersteigen die unter der Annahme einer monomolekularen Schicht berechneten durchweg mindestens um das Doppelte. Vff. nehmen daher an, daß auf die monomolekulare Oberflächenschicht gesätt. Lsg. folgt, von der aus sich ein Konz.-Gefälle bis zu der Durchschnittskonz. weit in die Fl. hinein erstreckt. Mechan. gedeutet, würden sich von orientierten Oberflächenmolekülen mehr oder weniger lange „Ketten" von Molekeln in die Fl. hinein erstrecken. — Die GIBBSsche Formel $\Gamma = -c/RT \cdot d\sigma/dc$ (Γ = absol. Menge pro qcm Oberfläche, σ = Oberflächenspannung, c = Konz.) stimmt, wie schon eine oberflächliche Betrachtung zeigt, in dieser Form nicht; denn trotz wechselnder Werte von $d\sigma/dc$ bleibt Γ in einem weiten Konz.-Gebiet konstant. Auch stimmen die Werte der Größenordnung nach nicht. Aus der Ableitung der Formel ergibt sich, daß nur 2 Komponenten — Lösungsm. u. gel. Stoff — berücksichtigt sind, vorhanden sind aber mindestens 3 (Luft!), oft, z. B. wenn Hydrolyse eintritt, noch mehr. Auch schließt die Ableitung der Formel elektr. Oberflächenkräfte ausdrücklich aus, während sicher welche vorhanden sind. In der angegebenen Form kann also das GIBBSsche Theorem nur eine erste Näherung geben. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2230—54. Stanford, Univ.) KLEMM.

Choucroun, *Teilweise Durchlässigkeit der Membranen, Einfluß der Größe ihrer Zwischenräume.* Trennt man Lsgg. verschiedener Konz. durch eine halbdurchlässige Membran, so tritt bei neutralen Salzen keine Erhöhung der Potentialdifferenz gegenüber dem Zustand ohne Membran ein. In sauren oder alkal. Lsgg. dagegen kann dieselbe zu- oder auch abnehmen. Dieser Polarisationseffekt ist auf die Ladung der Membran zurückzuführen, so wird derselbe durch eine negative Gummiguttmembran in saurer Lsg. fast aufgehoben. An neutralen Membranen tritt der Effekt nicht ein. K_2CO_3 mit Gummiguttmembran zeigt denselben sehr stark, u. zwar werden die negativen CO_3^{--}-Ionen, welche ohne Membran infolge ihrer langsameren Diffusion gegenüber den K^+-Ionen das Feld hervorrufen, durch die negativ geladene Membran vollkommen zurückgehalten. Vf. arbeitete mit Gelatineschichten verschiedener Ladung. Bei 1-n. HCl beobachtete er selbst an der an Gelatine ärmsten sauren Schicht eine Umkehrung des Vorzeichens der Ladung, was auf eine Behinderung der Wanderungsgeschwindigkeit des sonst rascheren H^+-Ions schließen läßt. An alkal. Schichten erhielt Vf. mit OH^--Ionen ein ganz analoges Ergebnis. In Lsg. von KCl läßt sich ebenfalls eine Potentialdifferenz hervorrufen u. zwar wird sie mit saurer Membran positiv u. mit alkal. negativ. Diese Erscheinung dürfte von großem Einfluß auf die Biologie sein. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 502—05.) ENSZLIN.

Josef Reitstötter, *Die Elektrodialyse in der Biochemie.* (*Technische Verfahren.*) Vervollständigung der von DHÉRÉ (C. **1927**. I. 3059. II. 551) gegebenen chronolog. Bibliographie der Elektrodialyse bzgl. der Patentliteratur. (Kolloid-Ztschr. **43**. 35—41. Berlin-Friedenau.) KRÜGER.

S. M. Hauge und **J. J. Willaman**, *Der Einfluß von p_H auf die Adsorption von Kohlen.* In Anbetracht der großen Differenzen, die sich bei verschiedenen Autoren bei Bewertung der Entfärbungskraft von Kohlen ergaben, haben Vff. den Einfluß des Wertes p_H auf die Adsorption verschiedener pflanzlicher u. tier. Kohlen, die durch Asche, N-Geh. u. D. charakterisiert waren, bestimmt. Stets wurden 100 ccm einer verd. Lsg. der zu prüfenden Substanz von bestimmtem p_H, der in weiten Grenzen schwankte, mit 1 g der betreffenden Kohle längere Zeit geschüttelt u. im Filtrat die Änderung von p_H (auf elektrometr. Wege) u. des %-Geh. der Lsg. (bei gefärbten Verbb. auf colorimetr. Wege mit dem Colorimeter von DUBOSCQ, sonst auf chem. Wege) ermittelt. Hierbei ergab sich folgendes: Höhere Acidität begünstigt die Adsorption von *Caramel* u. *Benzaurin*, welche beide negativ aufgeladene Kolloide vorstellen, während Alkalität die Adsorption elektropositiver Verbb., wie *Methylenblau*, fördert. Die Adsorption amphoterer Substanzen, wie der *Proteine* — geprüft wurden *Eieralbumin* u. *Gelatine* — ergab ein Maximum im Hauptgebiet des isoelektr. Punktes u. ein sicheres Minimum in den extrem sauren u. alkal. Gebieten. Hingegen wird die Adsorption von Nichtelektrolyten, wie von *Dextrose*, durch den Wert von p_H nicht beeinflußt. Auf Grund dieser Ergebnisse wären bei Auswahl von Kohlen für spezielle Erfordernisse der Industrie 3 Faktoren zu berücksichtigen: die elektr. Eigg. der zu adsorbierenden Substanzen u. der benutzten Kohlen sowie die Zahlenwerte von p_H

der verwendeten Lsgg. Die Berücksichtigung dieser Eigg. gewährleistet die Wahl der für den jeweiligen Zweck bestgeeigneten Kohle mit einem Maximum an Adsorptionskraft. (Ind. engin. Chem. **19**. 943—53. St. Paul, Univ. of Minnesota.) HERZOG.

A. Frumkin und **A. Donde**, *Über hydrolytische Absorption an Platinmohr und Kohle.* An Stelle des bisher verwandten, nach WILLSTÄTTER hergestellten Pt-Mohrs (vgl. FRUMKIN, OBRUTSCHEWA, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **158**. 84; C. **1927**. I. 868) benutzten Vff. nun ein Pt-Mohr, welcher mit Mg aus einer H_2PtCl_6-Lsg. gefällt, mit HCl ausgewaschen u. mit Leitfähigkeitswasser in einer H_2-Atmosphäre dekantiert worden war. Verss. mit Na_2SO_4-Lsg. ergaben auch hier eine Adsorption von Alkali. Es gelang nicht, durch Behandlung mit O_2 einen Pt-Mohr herzustellen, welcher aus einer Na_2SO_4-Lsg. Säure adsorbiert u. Alkali freimacht. — Verss. mit *Kohle* ergaben, daß nach Zusatz geringer Mengen H_2PtCl_6-Lsg. zum Zucker vor der Verkohlung nach der Aktivierung eine Kohle resultiert, welche in Anwesenheit von Luft Säure adsorbiert (vgl. MILLER, Journ. physical Chem. **30**. 1031; C. **1926**. II. 1837), die aber in einer H_2-Atmosphäre den entgegengesetzten Effekt zeigt, indem sie Alkali adsorbiert u. Säure freimacht. Geringe Mengen Thioharnstoff vergiften das Pt vollständig, so daß die Kohle gegen H_2 unempfindlich wird u. nur noch Säure adsorbiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1816—20. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) BEREND.

George B. Kistiakowsky, **Earl W. Flosdorf** und **Hugh S. Taylor**, *Adsorptionswärmen an vergifteten und erhitzten Katalysatoren.* In der früher beschriebenen App. (TAYLOR u. KISTIAKOWSKY, Ztschr. physikal. Chem. **125**. 341; C. **1927**. II. 8) werden die Adsorptionswärmen an wirksamem u. durch Erhitzen auf 250° (30 Stdn.) bzw. 300° (8 Stdn.) unwirksam gemachten Kupfer-Katalysatoren gemessen; die Genauigkeit wird auf 10% veranschlagt. Trägt man die Adsorptionswärmen in Abhängigkeit zur adsorbierten Menge Gas auf, so ergibt sich bei wirksamem Katalysator zunächst ein Anstieg bis zu einem deutlichen Maximum und dann allmählicher Abfall; nach dem Erhitzen auf 250° wird dieses Maximum nach geringeren Beträgen verschoben u. verschwindet nach dem Behandeln bei 300° ganz. Ebenso zeigt sich, daß die Drucke, bei denen gleiche Mengen Gas absorbiert werden, bei dem frischen Katalysator niedriger sind; sobald ein gewisser Teil adsorbiert ist, kehrt sich dies Verh. allerdings um. Vff. sehen darin eine Bestätigung ihrer Ansicht (vgl. KISTIAKOWSKY, Proceed. National Acad. Sciences, Washington **13**. 1; C. **1927**. I. 2048), daß ein Teil der akt. Oberfläche adsorbieren u. aktivieren, ein Teil dagegen nur adsorbieren kann; der erstere wird durch Erhitzen zerstört. — Auf eine Schwierigkeit ihrer Erklärung für den Verlauf der Adsorptionswärmen hat HERZFELD die Vff. aufmerksam gemacht, daß die Abnahme der Gesamtenergie und damit vermutlich auch die der freien Energie zunächst viel kleiner ist, als im weiteren Verlauf der Adsorption u. man also annehmen müßte, daß ein Prozeß mit geringer Abnahme der freien Energie vor dem mit größerer Abnahme bevorzugt werden sollte. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2200—2206. Princeton, Univ. Lab. f. phys. Chemie.) KLEMM.

W. Kopaczewski und **M. Rosnowski**, *Die elektrocapillaren Erscheinungen und die Ionen.* In Fortsetzung früherer Verss. (S. 1338) untersuchen Vff. den Einfluß verschiedener Ionen auf die elektrocapillaren Phänomene, die das Aufsteigen von Kolloiden in Papierfiltern begleiten. Kationen — zur Verwendung kamen eine Reihe von Chloriden — verringern im allgemeinen das Aufsteigen negativer Kolloide, aber auch auf positive findet energ. Entw. statt, besonders bei mehrwertigen Kationen. Doch ist die Wertigkeit nicht allein maßgebend, es zeigen sich auch spezif. Einflüsse. Z. B. ist die Einw. von Fe^{+++} so intensiv, daß es sich noch in 1000000-facher Verdünnung nachweisen läßt, indem positive Kolloide, deren Anstieg sonst sehr schwach ist, bei Ggw. von Fe^{+++} ebenso hoch steigen wie negative. — Die Anionen beeinflussen besonders die positiven Kolloide, manche sehr intensiv, jedoch kommt dies wegen der bei diesen Kolloiden an sich geringeren Beträge nicht so zur Geltung. — Durch H-Ionen wird der Anstieg der positiven Kolloide vergrößert, der der negativen verringert, doch tritt bei den verschiedenen Säuren daneben der Einfluß des Säurerestes in einzelnen Fällen in gleichem Maße in Erscheinung. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 450 bis 453.) KLEMM.

B. Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld, *Das Ozon, seine Bildung und Verwendung.* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten des Vf. u. seiner Schüler über die Bldg. u. physikal. u. chem.

Eigg. des Ozons. Zum Schluß wird auf die prakt. Verwendung des Ozons eingegangen. (Naturwiss. **15**. 777—84. Berlin.) E. JOSEPHY.

Karl Stöck, *Aktiver Schwefel.* Vf. teilt kurz mit, daß es ihm gelungen sei, in ähnlicher Weise wie beim Stickstoff *akt. Schwefel* zu erhalten. (Naturwiss. **15**. 700. Bonn, Univ.) E. JOSEPHY.

D. M. Morrison, *Heliumverbindung.* Wenn Orthohelium, wie allgemein angenommen, ein Elektron relativ weit vom Kern enthält, so könnte es in diesem Zustand ähnliche Eigg. besitzen wie das H-Atom. Vf. untersucht, ob es sich mit *Bi*, das ein flüchtiges Hydrid bildet, verbindet; Vf. glaubt Anzeichen dafür gefunden zu haben. He von 0,5—1 mm Druck wurde über ein stark radioakt. Prod. von RaB u. RaC geleitet u. gleichzeitig durch elektrodenlose Entladung angeregt, dann wurde es durch ein teilweise mit Glaswolle gefülltes U-Rohr in ein Gefäß, das einen ZnS-Schirm enthält, geleitet. Die relativen Mengen des gebildeten radioakt. Gases wurden an der Anzahl der Scintillationen auf dem Schirm bestimmt. Vergleichende Verss. wurden mit H_2, O_2 u. N_2 statt mit He gemacht. Mit angeregtem Wasserstoff traten sehr viel Scintillationen auf, mit He weniger aber immerhin doch mehr als Verunreinigung durch H_2 zuzuschreiben wäre. Mit O_2 u. N_2 traten keine Scintillationen auf, auch wenn H_2 u. He nicht zuvor durch Entladung aktiviert wurden, war die Anzahl der Scintillationen zu vernachlässigen. (Nature **120**. 224. Cambridge, Cavendish Lab.) E. JOS.

Samuel J. Kiehl und **Harry P. Coats**, *Die Hydratation von Mononatriummetaphosphat in alkalischer Lösung bei 75°. Phosphat* V. (IV. vgl. S. 1807.) Vff. untersuchen die Umwandlung von Natriummonometaphosphat in alkal. Lsg. bei 75 ± 0,01° durch vielstd. Schütteln in silbernen Gefäßen. Die Darst. von $NaPO_3 \cdot 2\,H_2O$ sowie seine krystallograph. Eigg. (untersucht von PAUL KERR) werden beschrieben. Zur Best. von Pyrophosphat erweist sich 2-malige Fällung mit Zink-Acetat in essigsaurer Lsg. u. Verglühen über einem Mekerbrenner (zu $Zn_2P_2O_7$) geeignet. Das Filtrat wird zur Best. des Orthophosphats mit überschüssigem NH_3 (u. NH_4Cl) versetzt, der Nd. gel. u. mit Magnesialsg. in üblicher Weise gefällt. Die Brauchbarkeit der Methoden, namentlich unter den Bedingungen, unter denen später gearbeitet wird, wird sorgfältig erprobt. — Die Hydratation des Metaphosphats erreicht (bei 0,5 Molen NaOH auf 0,1 Mole $NaPO_3$ im Liter) nach etwa 600 Stdn. ihren Endzustand, bei dem (neben 1—2% $NaPO_3$) Pyro- u. Orthophosphat im Mol.-Verhältnis 2 : 1 entstanden sind. Bei stärkerer Konz. an NaOH wird der Endzustand schneller erreicht. Eine Reihe von Verss. zeigt, daß es sich dabei nicht um ein Gleichgewicht handeln kann, denn Pyro- u. Orthophosphat bleiben in verschiedenen Verhältnissen unter den Vers.-Bedingungen unverändert nebeneinander bestehen. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2180—93. New York Univ.) KLEMM.

W. A. Noyes, *Florentium oder Illinium?* Die Priorität gebührt nach Ansicht des Vf. dem Namen *Illinium* (vgl. S. 1455). (Nature **120**. 14. Urbana [Ill.].) E. JOS.

Aristid v. Grosse, *Die Konzentrierung und Isolierung des Elements 91. — Protactinium.* Vorl. Mitt. Vf. ist es gelungen, ca. 2 mg Protactiniumpentoxyd zu gewinnen, das prakt. frei von allen bekannten Elementen ist, u. dessen α-Aktivität rund 230 000-mal größer ist als die der gleichen Gewichtsmenge Uran I. Als Ausgangsmaterial dienten 525 g nach dem Verf. von HAHN u. MEITNER (Physikal. Ztschr. **19**. 208; C. **1918**. II. 106) angereicherte Rückrückstände mit einem Pa-Geh. von ca. 4 mg. Die Konz. des Pa in den verschiedenen Fraktionen wurde durch α-Aktivitätsmessungen bestimmt. Der Weg, der zu dem reinen Präparat führt, beruht auf den folgenden Rkk. des Pa: 1. Es wird aus mineralsaurer H_2O_2-haltiger Lsg. zusammen mit Zr(Hf) durch H_3PO_4 gefällt. 2. Es läßt sich von H_3PO_4 durch Alkalicarbonatschmelze trennen. 3. Es läßt sich von Zr u. Hf a) durch fraktionierte Krystallisation der Oxychloride in konz. HCl (Pa reichert sich in den Mutterlaugen an), b) durch Zusatz von Th zu den kochkonz. Zr(Hf)-Oxyden u. Fällung der gemeinsamen Lsg. mit Oxalsäure (Zr, Hf bleiben in Lsg.) trennen. 4. Es läßt sich von Th durch einfache Flußsäurefällung trennen. (Naturwiss. **15**. 766—67. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.) E. JOSEPHY.

☆ **Otto Hahn** und **Ernst Walling**, *Eine Neubestimmung der Halbwertszeit des Protactiniums und dessen Gehalt in Uranmineralien und Uranrückständen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Halbwertszeit des Pa wurde aus der von reinem Urannitrat während einer bestimmten Zeit nachgebildeten Menge Pa u. der berechenbaren Gleichgewichtsmenge bestimmt u. ergab sich zu 20 760 Jahren. Unter Zugrundelegung dieses Wertes ergibt sich die Gewichtsmenge des Pa pro g U zu $1{,}29 \cdot 10^{-7}$ g. Eine Tonne U eines beliebigen

Uranminerals enthält also 129 mg Protactiniumelement (gegenüber 340 mg Radiumelement). Das geeignetste Ausgangsmaterial für die Pa-Darst. bilden die Joachimsthaler Radiumrückstände. Aus den von HAHN u. MEITNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**. 69; C. **1921**. I. 396) angegebenen Pa-Beststs. der Rückrückstände ergibt sich unter Einsetzung der neuen Halbwertszeit ein Geh. von 185 mg Pa pro Tonne Rückrückstände. (Naturwiss. **15**. 803. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) E. JOS.

F. W. Aston, *Die Zusammensetzung von gewöhnlichem Blei.* Vf. hat von gewöhnlichem *Pb* in Form seiner Tetramethylverb. das Massenspektrum untersucht. Die 3 Hauptlinien sind 206(4), 207(3), 208(7), außerdem traten die Linien von $PbCH_3$, $Pb(CH_3)_2$ u. $Pb(CH_3)_3$ auf. Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Intensitäten u. stimmen gut zu dem At.-Gew. 207,2. Es mögen auch noch andere Isotope vorhanden sein. Für 209 sind Anzeichen vorhanden. Leichtere Isotope sind wegen des gleichzeitigen Auftretens der Hg-Linien schwer festzustellen. Die *Hg*-Linien sind in diesen Verss. stärker als in früheren u. ergeben mit Sicherheit die Anwesenheit eines 7. Isotopen Hg^{196} in einer Menge von 0,04%. (Nature **120**. 224. Cambridge, Cavendish Lab.) E. JOSEPHY.

Katharina M. Tressler und **L. M. Dennis**, *Germanium. XX. Herstellung von geschmolzenem Germanium direkt aus Germaniumdioxyd.* (XIX. vgl. **Brewer** u. **Dennis** S. 1446.) GeO_2 kann durch Erhitzen mit Kohle unter einer Schicht von geschmolzenem NaCl mit einer Ausbeute von ca. 90% zu massivem *Ge* reduziert werden. Das während der Red. verflüchtigte GeO wurde dabei in einem auf den Tiegeldeckel aufgesetzten Rohr, durch das von unten nach oben Luft geleitet wurde, als GeO oder GeO_2 kondensiert. (Journ. physical Chem. **31**. 1429—32. Ithaca [N. Y.].) KRÜGER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Francesco Ranfaldi, *Über rhombischen Schwefel von der Insel Vulkano (äolische Inseln).* Krystallograph. Monographie über rhomb. Schwefel von Vulkano. (Memoire R. Accad. Naz. Lincei [6] **2**. 266—318.) GOTTFRIED.

Earl V. Shannon, *Sericit-Lazulit-Pseudomorphosen nach Orthoklas von Bolivien.* Der Serezit-Lazulit bildet vollkommene Pseudomorphosen nach Orthoklas, welcher nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingt ist. (Journ. Washington Acad. Sciences **17**. 388—90.) ENSZLIN.

René van Aubel, *Über das Vorkommen von krystallisiertem Uraninit in den Uranführenden Schichten von Kasolo (Katanga).* Der *Uraninit* bildet Kombinationen von Würfel mit untergeordnetem Oktaeder u. Rhombendodekaeder. Besprechung der Entstehung der Uranlager. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 586—88.) ENSZLIN.

A. Lacroix, *Der chemisch-mineralogische Charakter der tertiären Intrusiv- und Eruptivgesteine Nordafrikas.* Die beschriebenen Intrusivgesteine bestehen aus verschiedenen Typen von Graniten, Granodioriten, Dioriten, Monzoniten, Kentalleniten u. Akeriten, während die Ergußgesteine durch Rhyolite, Dazite, Andesite, Basalte, Tephrite u. Basanite vertreten sind. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 573—76.) ENSZ.

Heinrich Lederer, *Über den Radium- und Thoriumgehalt der vulkanischen Gesteine des Hegaus.* Die Gesteine wurden zuerst aufgeschlossen u. die während einer bestimmten Zeit entwickelte Menge Emanation durch Vergleich mit Ra-Normallsg. bestimmt. Nach diesen Unterss. lassen sich die Gesteine im Hegau in 3 Gruppen einteilen. Die Phonolithe mit einem Gehalt an Ra von 8,03—$4,1 \cdot 10^{-12}$ g, die Basalte mit 2,33—$1,01 \cdot 10^{-12}$ g u. die Tuffe mit 1,05—$0,00 \cdot 10^{-12}$ g Ra pro g Gestein. Der Gehalt an Th beträgt etwa $6,18 \times 10^{-5}$ g Th für die ersteren, $0,57 \cdot 10^{-5}$ g Th für die zweiten u. $1,01 \cdot 10^{-5}$ g für die letzteren. Die Messungen an Gesteinen des Kaiserstuhls stimmten bis auf die Phonolithe mit denen früherer Vff. überein. In letzteren scheint das Ra ungleich verteilt zu sein. Die Tephrite sind reicher an Ra als die Basalte des Hegaus. (Ber. naturforschend. Ges. Freiburg i. Br. **27**. Nr. 2. 20 Seiten Sep.) ENSZ.

Wolfgang Seith, *Über den Radium- und Thoriumgehalt der Phonolithe des Kaiserstuhls.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden verschiedene Phonolithe u. Tephrite des Kaiserstuhls untersucht u. der Ra-Gehalt zu $4,83 \cdot 10^{-12}$ Ra u. der Th-Gehalt zu $4,25 \cdot 10^{-5}$ g Th für die Phonolithe gefunden. Die Zahlen betragen für die Tephrite $6,62 \cdot 10^{-12}$ Ra u. $4,33 \cdot 10^{-5}$ g Th ohne große Schwankungen, wie sie von LEDERER vermutet wurden. Daraus berechnet sich ein U-Gehalt von $1,55 \cdot 10^{-5}$ bzw. $2,10 \cdot 10^{-5}$ g pro g Gestein. Der Kaiserstuhl zeigt also einen etwas höheren Geh. an radioaktiven Stoffen als das Hegau. (Ber. naturforschend. Ges. Freiburg i. Br. **27**. Nr. 2. 4 Seiten Sep.) ENSZ.

N.-P. Péntcheff, *Untersuchungen über die seltenen Gase einiger Thermalquellen in Bulgarien.* Aus den Quellgasen wurden die Edelgase isoliert u. nach der Dichtemethode quantitativ bestimmt. Die spektrograph. Unters. zeigte, daß von den Edelgasen nur He u. Ar in nennenswerten Mengen vorhanden waren. In den 3 untersuchten Quellen wurden neben Spuren von CO_2 u. O_2 gefunden: Soulon-Dervent. 97,49% N_2, 0,25% He u. 1,56% Ar, Kamenitza 95,15% N_2, 0,22% He u. 1,42% Ar u. Hissar 98,3% N_2, 0,064% He u. 1,336% Ar. Die Radioaktivität betrug 500 Curie 10^{-10} pro Liter W. u. 6100 Curie 10^{-10} pro Liter Gas im ersten Fall, 5,6 Curie 10^{-10} pro Liter W. u. 50 Curie 10^{-10} pro Liter Gas im zweiten u. 46 Curie 10^{-10} pro Liter W. u. 295 Curie 10^{-10} pro Liter Gas im dritten Fall. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 511—13.) ENSZLIN.

Em. Emmanuel, *Die Mineralwässer von Loutraki.* Die Mineralwässer von Loutraki (Griechenland) sind oligometall. u. werden in 2 Gruppen eingeteilt: 1. die alkal. Kochsalzquellen (Heilquellen), Temp. 31,45°, D. 1,0016, Radioaktivität (Macheeinheiten, $N = i\ 10^3) = 10,39$; 2. die alkal. magnesiahaltigen Quellen (Trinkwässer) mit diuret. Wrkg. Alkalität doppelt so groß wie bei der 1. Gruppe, Temp. 19,5°, D. 0,999, Radioaktivität 0,813. Analysenangabe. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 550—54.) L. JOSEPHY.

W. Liesegang, *Die Untersuchung atmosphärischer Niederschläge.* I. Mitt. Ausführliche, krit. Zusammenstellung aller bisher erschienenen zugänglichen Literatur über die chem. Beschaffenheit der atmosphär. Ndd. In zahlreichen Tabellen sind sowohl die Werte, die von älteren Forschern ermittelt wurden, als auch die des Vfs. enthalten. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3**. 317—27.) HAASE.

D. Organische Chemie.

J. S. Petrus Blumberger, *Die Solvatochromie der Ketone.* Eine Literaturstudie, in der Vf. zunächst eine Übersicht über das Gebiet der Ketonsolvatochromie gibt u. den Unterschied zwischen der Adduktbildung der Ketone u. Chinone u. der Halochromie der Triphenylmethanderivv. u. der Ketodichloride erörtert u. hierauf die Theorie von HANTZSCH krit. beleuchtet. Die dasselbe Thema betreffende u. nicht besprochene Literatur ist ebenfalls angegeben. (Chem. Weekbl. **24**. 454—62.) K. W.

A. Angeli, *Über die Azide.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 1400; C. **1926**. II. 1022.) Entgegen der Ansicht von HANTZSCH über die cycl. Anordnung der 3 N-Atome in den Aziden schließt sich Vf. in bezug auf die Azide der Anschauung von STAUDINGER über die Konst. der aliphat. Diazoverbb. an (Helv. chim. Acta **4**. 213. **5**. 75; C. **1921**. III. 636. **1922**. III. 1000), wonach die drei Stickstoffatome kollinear nach Art der Isodiazotate angeordnet sind. HENDRICKS u. PAULING (Journ. Amer. chem. Soc. **47**. 2904; C. **1926**. I. 1760) bestätigen diese Hypothese durch röntgenograph. Unterss. von Na- u. K-Azid. Die Bildungsweise von Phenylazid aus Diazobenzolchlorid u. Hydroxylamin stimmt mit dieser Auffassung überein. Für die cycl. Form spricht die Entstehung von Phenylazid aus Nitrosophenylhydrazin. Nimmt man jedoch an, daß letzteres die THIELEsche Umlagerung erleidet (Wanderung der NO-Gruppe), so kann auch bei dieser Rk. das sich bildende Phenylazid mit der linearen Formel in Einklang gebracht werden. In der Strukturanalogie des Nitrosophenylhydrazins mit verschiedenen Nitroso- u. Azoxykörpern, welche zum Teil in Isodiazotate übergehen, sieht Vf. eine weitere Stütze für seine Hypothese. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **5**. 732—36.) BENCKISER.

Ethel M. Terry und **Julius Stieglitz**, *Der Koeffizient der Verseifung von Äthylacetat durch Natriumhydroxyd.* Die Verseifungsgeschwindigkeit von *Essigester* durch NaOH in etwa $^1/_{100}$-n. wss. Lsgg. wird gemessen u. der Koeffizient — auf eine bimolekulare Rk. bezogen — für 25,00° zu 6,76 mit einer Genauigkeit von $^3/_4$% bestimmt; Temp.-Erhöhung um +0,10° ändert die Konstante um +0,045. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2216—22. Chicago, Univ.) KLEMM.

W. T. Gooch, *Die Verseifung von Äthylacetat.* Zur Nachprüfung einer Angabe von THOMAS (Diss. Freiburg 1908), daß die Rk.-Geschwindigkeit lichtempfindlich ist, untersucht Vf. die Rk. bei Lichtausschluß in der von TERRY u. STIEGLITZ (vgl. vorst. Ref.) angewendeten App. Die als Mittel von 10 Verss. gefundene Konstante 6,77 stimmt mit der in diffusem Tageslicht gefundenen überein. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2256. Chicago, Univ.) KLEMM.

A. Skita, *Gustav Komppa zum 60. Geburtstage (28. Juli).* Vf. gibt einen Überblick über die Entw. u. Laboratoriumstechnik der katalyt. Hydrierungen, besonders

über die Eigg. u. Herst. der kolloiden Platinmetalle. Neu scheint nur die früher (SKITA u. SCHNECK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**. 144; C. **1922**. I. 958) in Aussicht gestellte Beschreibung der Herst. von *eisessigreversiblem Kolloid* zu sein. Lsg. von 2 g Pt (als H_2PtCl_6) in 100 ccm W. mit 120 ccm 10%ig. Gummi arabicum-Lsg. (oder 2 g Gelatine in 100 ccm W.) u. 40 ccm 0,5%ig. N_2H_4-Hydratlsg. versetzen, kochen, nach Erkalten 40 ccm 10%ig. Sodalsg. zugeben, langsam auf 80° erhitzen, so daß nur kleine Ultramikronen entstehen, schwarze Fl. auf 400 ccm auffüllen. Sodann im Vakuum auf die Hälfte eindampfen, in Fischblase dialysieren, im Vakuum von nicht über 15 mm zur Trockne bringen, zweimal mit w. Eg. aufnehmen u. im Vakuum verdampfen, mit Eg. zu 1—2%ig. Pt-Lsg. auffüllen. — Hydrierung von *Pseudocumol*: 15 g desselben in 80 ccm Eg. versetzen mit 1,5 g Pt (als H_2PtCl_6) in 10 ccm Eg., 1,5 g Gelatine in 10 ccm Eg. u. 15 ccm obigen Kolloids, dann HCl-Gas (entsprechend 10 ccm konz. HCl) einleiten, bei 60° u. 3 at Überdruck hydrieren. In 1,5 Stde. ist die berechnete H-Menge aufgenommen. Nach Alkalisieren mit Dampf übertreiben. $Kp._{16}$ 40—50°. Scheidet bei längerem Stehen u. starkem Kühlen Krystalle ab. Diese zeigen Kp. 150—152°, der fl. Teil Kp. 160—161°. Es handelt sich um 2 *Hexahydropseudocumole*, C_9H_{18}. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A **29**. Nr. 16. 3—14. [KOMPPA-Festschrift]. Sep. Hannover, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

A. Nekrassow, *Über die Einwirkung des Bromcyans auf Acetylen-di-magnesiumdibromid.* Untersucht wurde die Umsetzung des *Acetylendimagnesiumdibromids* (Jozitsch-Komplex) mit Bromcyan. Erhalten wurde das schon von LAWRIE (Amer. chem. Journ. **36**. 490 [1906]) beschriebene *Dibromacetyliden*, dessen Entstehung aus dem Dibromacetylen durch Isomerisation erklärt wird: $BrMg \cdot C : CMgBr \longrightarrow BrC : CBr \longrightarrow C : CBr_2$. Da das Prod. an der Luft entflammt, wurde im CO_2-Strom dest.; schwere Fl., Kp. 76—76,5°. Behandeln mit Brom liefert *Tetrabromäthylen*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1756—58. Moskau, Lab. von Prof. NAMETKIN.) HILLGER.

Frederick K. Bell, *Die infraroten Absorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen.* I. *Aliphatische Mercaptane und Sulfide.* Der Vf. hat früher (S. 1236) gezeigt, daß sich *prim.*, *sek.* u. *tert.* Amine mittels ihrer infraroten Absorptionsspektren voneinander qualitativ unterscheiden lassen. Nunmehr wurden gleiche Messungen mit einfacher gebauten S-Verbb. vorgenommen, u. zwar wurden die infraroten Absorptionsspektren des *n-Propyl-*, *n-Butyl-* u. *Isoamylmercaptans*, sowie des *Di-n-propyl-*, *Di-n-butyl-* u. *Diisoamylsulfids* zwischen 1,0 u. 12,0 μ untersucht. 4 scharf definierte Absorptionsbänder, welche sich in den Spektren aller dieser Mercaptane wiederfinden, erleiden eine übereinstimmende Verschiebung nach den größeren Wellenlängen hin beim Übergang in die entsprechenden Sulfide. Das Vork. eines gut definierten Bandes bei 3,8 μ, dessen Ursprung noch nicht zufriedenstellend geklärt werden konnte, in den Absorptionsspektren der 3 Mercaptane, das bei den analogen Sulfiden fehlt, bietet die Möglichkeit zu einer qualitativen Unterscheidung zwischen aliphat. Mercaptanen u. Sulfiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1749—56. Baltimore, Maryland, Univ.) KINDSCHER.

Henry Gilman und **F. Schulze**, *Magnesiumdiäthyl und seine Reaktion mit Acetylchlorid.* Vff. erhielten Magnesiumdiäthyl beim Erhitzen von *Mg*-Pulver mit *Quecksilberdiäthyl* in Ggw. von etwas $HgCl_2$ als Katalysator im evakuierten, geschlossenen Rohr auf 130° als leicht graues oder braunes, an der Luft entzündliches Pulver. Die Verb. reagiert in Ä. mit einer Lsg. von Acetylchlorid in Ä. Das Rk.-Prod. gibt nach der Hydrolyse *Methyldiäthylcarbinol* u. nicht Trimethylcarbinol wie dies FLECK (LIEBIGS Ann. **276**. 129 [1893]) angegeben hatte. Das Carbinol liefert mit HCl *Methyldiäthylchlormethan*, Kp. 115—118°, Mol.-Refr. 1,4034. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2328—30. Ames, Iowa, State Coll.) KINDSCHER.

Karl Wiesler, *Über die Lichtbeständigkeit des Acetons.* Chem. reines *Aceton*, das nach der Prüfungsvorschrift des D. A. B. VI. gegen Permanganat beständig ist, entspricht nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte nicht mehr dieser Vorschrift. Unterwirft man das bestrahlte Aceton einer sorgfältigen Rektifikation, so erhält man einerseits wieder ein Reinaceton von hoher Permanganatbeständigkeit, andererseits einen Nachlauf, der die durch die Belichtung entstandenen, gegen Permanganat unbeständigen Verunreinigungen enthält. Es handelt sich dabei nicht etwa um eine im Aceton von vornherein enthaltene, gegen Licht unbeständige Verunreinigung, sondern um eine photochem. Veränderung des Acetons selbst. Auf Grund dieser Ergebnisse wäre zu fordern, daß Aceton, welches den Anforderungen des D. A. B. VI. in bezug auf Permanganatbeständigkeit entsprechen soll, vor Licht geschützt aufzu-

bewahren ist. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1033—34. Konstanz, Holzverkohlungs-Industrie A.-G.) SIEBERT.

Pedro R. Almoradie und **Augustus P. West**, *Salze des Linolensäurehexabromids (Calcium-, Magnesium-, Strontium- und Nickel-) aus philippinischem Lumbangöl.* (Vgl. IMPERIAL u. WEST, Philippine Journ. Science **31**. 441; C. **1927**. I. 2204.) Ausgehend vom K-Salz, wurden einige neue Salze des *Linolensäurehexabromids* dargestellt. — *K-Salz.* Lsg. von 10 g Hexabromid in ca. 3 l h. n-Propylalkohol mit überschüssigem h. alkoh. KOH versetzen, ca. 5 Stdn. kochen, Salz mit A. u. Ä. waschen, trocknen, dann noch mit h. Bzl., A. u. Ä. waschen. — Darst. der folgenden Salze: Lsg. von 5 g K-Salz in ca. 3 l h. n-Propylalkohol mit h. Lsg. des betreffenden Bromids oder Chlorids in 5 ccm W. + 100 ccm n-Propylalkohol versetzen, 5 Stdn. kochen, Salz mit A. waschen. — *Ca-Salz*, $C_{36}H_{58}O_4Br_{12}Ca$, Bräunung bei 208°, Zers. bei 218°. — *Mg-Salz*, $C_{36}H_{58}O_4Br_{12}Mg$, Bräunung bei 203°, Zers. bei 208°. — *Sr-Salz*, $C_{36}H_{58}O_4Br_{12}Sr$, Bräunung bei 205°, Zers. bei 219°. — *Ni-Salz*, $C_{36}H_{58}O_4Br_{12}Ni$, schwach grünlich, Zers. zwischen 209 u. 212°. — Nur das K-Salz ist in n-Propylalkohol l., im übrigen sind sämtliche Salze in den üblichen Solventien wl. oder unl. (Philippine Journ. Science **33**. 257—63. Manila, Univ.) LINDENBAUM.

V. Veselý und **J. Haas**, *Über die Arylhydrazide der höheren Fettsäuren.* Vff. diskutieren die bisherigen Methoden zur Isolierung u. Identifikation der höheren Fettsäuren u. weisen auf deren Unzulänglichkeit hin. Sie versuchen die Arylhydrazide der Fettsäuren für diesen Zweck zu verwenden u. stellen hierfür eine größere Zahl noch nicht bekannter Verbb. dieses Typus her. Die Kondensationsprodd. mit Phenylhydrazid zeigen aber nur geringe Unterschiede in der Löslichkeit. Verss. der Kondensation mit *β-Naphthylhydrazin* gelangen gut, während sich die α-Verb. nicht eignet. Allein auch die Löslichkeiten dieser Kondensationsprodd. sind nicht genügend verschieden. Verss. mit *α,α-Methylphenyl-, Diphenyl-, p-Ditolyl-* u. *Phenyl-2,4-xylylhydrazin* führen zu definierten Prodd. (mit Ausnahme des Methylphenylhydrazids der Ölsäure), die möglicherweise auch zur quantitativen Trennung gewisser Säuren brauchbar sind. Zum Schluß untersuchen Vff. die Kondensation mit sekundären Dihydrazinen.

Versuche. Phenylhydrazide: der *Ölsäure*, $C_{24}H_{40}ON_2$, ll., feine, farblose Krystalle. F. 91—93°; der *Erucasäure*, $C_{28}H_{48}ON_2$, aus A. Schuppen, ll. F. 82—83°; der *Brassidinsäure*, $C_{28}H_{48}ON_2$, aus A. weiße Schuppen, ll. F. 98°; der *10-Oxystearinsäure*, $C_{24}H_{42}O_2N_2$, weißes Pulver ll. F. 106—107°; der *Myristinsäure*, $C_{20}H_{34}ON_2$, aus A. Täfelchen ll. F. 108°; der *Laurinsäure*, $C_{18}H_{30}ON_2$, aus A. Täfelchen ll. F. 105 bis 106°; der *Elaidinsäure*; $C_{24}H_{40}ON_2$, F. 98—99°; der *Isoölsäure*: F. 101°. — *β-Naphthylhydrazide*: der *Stearinsäure*, $C_{28}H_{44}ON_2$, aus A. F. 132—133°. Mkr. Schüppchen, der *Palmitinsäure*, $C_{26}H_{40}ON_2$, in w. A. ll. F. 134—135°; der *Myristinsäure*, $C_{24}H_{36}ON_2$, ll. in A. F. 139°; der *Laurinsäure*, $C_{22}H_{32}ON_2$; ll. in w. A. F. 136°; der *Erucasäure*, $C_{32}H_{50}ON_2$, aus A. F. 106—107°, der *Brassidinsäure*, $C_{32}H_{50}ON_2$: swl. in A. F. 121 bis 122°. — *α,α-Methylphenylhydrazide*: der *Stearinsäure*, $C_{25}H_{44}ON_2$, aus sd. A. mkr. weiße Nädelchen von Perlmutterglanz, F. 78,5°, der *Palmitinsäure*, $C_{23}H_{40}ON_2$, aus A. F. 74°, der *Myristinsäure*, $C_{21}H_{36}ON_2$, ll. in h. A., perlmutterglänzende Schüppchen, F. 63°; der *Laurinsäure*, $C_{19}H_{32}ON_2$, aus absol. A. in Nädelchen, aus sd. A. in perlmutterglänzenden Schüppchen, F. 56°; der *Erucasäure*, $C_{29}H_{50}ON_2$, ll. in h. A., Schüppchen, F. 74°; der *Brassidinsäure*, $C_{29}H_{50}ON_2$, F. 69°, in w. A. — *Diphenylhydrazide*: der *Stearinsäure*, $C_{30}H_{46}ON_2$, aus Eg. glänzende Nädelchen, F. 122,5°; der *Palmitinsäure*, $C_{28}H_{42}ON_2$, aus A. Nädelchen, F. 124°; der *Ölsäure*, $C_{30}H_{44}ON_2$, durchsichtige gelatinöse Masse, ll. in allen Lösungsmm., aus A. F. 83—86°; der *Erucasäure*, $C_{34}H_{52}ON_2$, aus A. weiße Nädelchen F. 88°; der *Brassidinsäure*, $C_{34}H_{52}ON_2$, aus A. Nädelchen F. 106°; der *10-Oxystearinsäure*, $C_{30}H_{46}N_2O_2$, F. 124—125°, ll. in A., Aceton u. Chlf.

p-Ditolylhydrazin, $C_{16}H_{18}ON_2$, durch Red. des Nitrosamins aus p-Ditolylamin. F. in Übereinstimmung mit WIELAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**. 3500) 93°. Der von LEHNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1546) dargestellte Stoff, F. 171—172°, ist das Monoacetylderiv. — Di-p-tolylhydrazide: der *Stearinsäure*, $C_{32}H_{50}ON_2$, aus A. strahlenförmige Aggregate, F. 115—116°; der *Ölsäure*, $C_{32}H_{48}ON_2$, aus A. weiße Nädelchen, F. 79—80° (wahrscheinlich nicht ganz rein). — Durch Red. des *Nitrosamins* aus *Xylylphenylamin*, $C_{14}H_{14}ON_2$, F. 49—50° aus PAe entsteht *2,4-Xylylphenylhydrazin*, $C_{14}H_{16}N_2$, F. 70—71°, aus PAe. in Nädelchen. — 2,4-Xylylphenylhydrazide: der *Stearinsäure*, $C_{32}H_{50}ON_2$, aus A. F. 119—120°, der *Ölsäure*, $C_{32}H_{48}ON_2$, aus A.

F. 92—93°. — Diphenylmethandimethyldihydrazide: der *Stearinsäure*, $C_{51}H_{88}N_4O_2$, aus sd. A. weiße Flocken F. 145—146°; der *Palmitinsäure*, $C_{47}H_{80}N_4O_2$, F. 148°; der *Laurinsäure*, $C_{39}H_{64}N_4O_2$ aus A. in Blättchen, F. 147—148; der *Ölsäure*, $C_{51}H_{84}N_4O_2$, F. 122°, ll. in allen Lösungsmm., unl. in Ä. u. Lg.; der *$\Delta^{9,10}$-Elaidinsäure*, $C_{51}H_{84}N_4O_2$, F. 126—127°; der *$\Delta^{10,11}$-Elaidin(Isoöl)säure*, $C_{51}H_{84}N_4O_2$, F. 136°. — Diphenyldimethyldihydrazin durch Red. des Nitrosamins aus Dimethylbenzidin *Dinitrosamin*, $C_{14}H_{14}O_2N_4$, orangegelbe, perlmutterglänzende Schüppchen, F. 211—212°; *Dihydrazin*, $C_{14}H_{20}N_4$, aus Lg. farblose Nadeln, F. 90—91°. (Chemické Listy **21**. 351—58. Brünn, tschech. techn. Hochsch.) TOMASCHEK.

William Whalley Myddleton und **Arthur William Barrett**, *Ungesättigtheitsphänomene der Acetylensäuren und der Ester.* I. *Die Konstitution der 2-Keto-11-undecylsäure.* Vff. gelang es,die Ketosäure aus der entsprechenden Acetylensäure mittels Mercuriacetat herzustellen. Es bildet sich das *Hg-Salz* der *Triacetoxymercuriketoundecylsäure*, das bei Einw. von mäßig konz. HCl quantitativ die Ketoundecylsäure vom F. 59,5° liefert. Hierbei ist es nicht nötig, die Hg-Verb. zu isolieren. Nun hatte WELANDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1449 [1895]) die Darst. einer Ketoundecylsäure aus 9,10-Undecinolsäure mittels mäßig konz. H_2SO_4 beschrieben, die bei der Oxydation Azelainsäure liefert u. den F. 49° hat. Die Konst. dieser Säure muß demnach $CH_3CO(CH_2)_8COOH$ oder $CH_3CH_2CO(CH_2)_7COOH$ sein. Aus *10,11-Undecinolsäure* (*Dehydroundecylensäure*) erhielten die Vff. bei der Behandlung nach WELANDER eine geringe Ausbeute einer Ketoundecylsäure vom F. 59,5°. Da nun Dehydroundecylsäureäthylester mit alkoh. $AgNO_3$ ein Ag-Acetylid gibt u. die freie Säure bei der Oxydation Sebacinsäure liefert, so muß die Ketonsäure aus Dehydroundecylsäure $CH_3CO(CH_2)_8 \cdot COOH$ sein. Hiernach erschien es wahrscheinlich, daß die Säure WELANDERS 3-Keto-11-undecylsäure war. Wurde Dehydroundecylensäure in Eg. mit Hg-Acetat behandelt, so entstand das *Hg-Salz der Triacetoxymercuriketoundecylsäure*, das bei Einw. von HCl die Ketoundecylsäure vom F. 59,5° lieferte. Wurde diese Methode auf 9,10-Undecinolsäure angewendet, so wurde das *Hg-Salz* der *Diacetoxymercuriketoundecylsäure* erhalten, das bei Einw. von HCl eine Säure vom F. 49—50° ergab, die mit der von WELANDER ident. zu sein schien. Bei Umkrystallisation aus PAe. konnte diese Säure aber in 2 Ketonsäuren der Formel $C_{11}H_{20}O_3$ vom F. 59,5 u. 43,5° zerlegt werden. Wurde genau nach WELANDER mit H_2SO_4 gearbeitet, so konnten dieselben 2 Säuren erhalten werden, von denen nach den Verss. der Vff. die Säure vom F. 59,5° die *2-Keto-* u. die vom F. 43,5° die *3-Keto-11-undecylsäure* sein muß.

Versuche. *1,2-Dibrom-11-undecylsäure*, $C_{11}H_{20}O_2Br_2$. Durch Bromieren von Undecylensäure (F. 24,5°, Kp.$_{15}$ 168,5°) in PAe. Krystalle, F. 38,5°. — *Dehydroundecylensäure.* Darst. aus der Dibromsäure nach KRAFFT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2232 [1896]), F. 43°. Liefert mit Hg-Acetat *Hg-1-Triacetoxymercuri-2-keto-11-undecylat.* Aus dem Äthylester u. Hg-Acetat wurde *Triacetoxymercuri-2-keto-11-undecylsäureäthylester* erhalten. — *9,10-Undecinolsäure.* Darst. aus der Dibromsäure nach WELANDER, F. 59,5°. Gibt mit Hg-Acetat das *Hg-Salz* des *Diacetoxymercuriketoundecylsäure*, u. der *Äthylester* (Kp.$_{49}$ 197°) liefert hierbei *Diacetoxymercuriketoundecylsäureäthylester.* — *2-Keto-11-undecylsäure*, $C_{11}H_{20}O_3$. Farblose Nadeln oder Blättchen. F. 59,5°. *Äthylester*, Kp.$_{12}$ 169—170° korr. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}O_3N_3$, F. 136,5° korr. aus A. *Oxim*, F. 68—69°; gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 ein Gemisch der isomeren Säuren $CH_3NHCO(CH_2)_8COOH$ u. $CH_3CONH(CH_2)_8 \cdot COOH$ vom F. 65—72°, das bei der Hydrolyse mit HCl Sebacinsäure liefert. Das Oxim gibt bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 2-Keto-11-undecylsäure. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2258—64. London, England, Univ.) KINDSCHER.

William Whalley Myddleton, **Rudolph G. Berchem** und **Artur W. Barrett**, *Ungesättigtheitsphänomene der Acetylensäuren und der Ester.* II. *Die Reaktion zwischen Quecksilberacetat und einigen Acetylensäuren und Estern.* (I. vgl. vorst. Ref.). *Ölsäure* wurde aus Olivenöl gewonnen, das 14,6% *Palmitinsäure*, 10% *Linolsäure* u. 75,4% Ölsäure lieferte. Das Gemisch wurde in die Pb-Salze verwandelt u. das Oleat u. Linolat mit k. Ä. extrahiert. Die mit verd. H_2SO_4 regenerierten Säuren wurden in die Li-Salze verwandelt u. durch Krystallisation aus verd. A. getrennt. Die Ölsäure wurde aus der weniger löslichen Fraktion erhalten. — *Ricinusölsäure.* Ricinusöl enthielt 8% *Stearinsäure*, 1% *Dioxystearinsäure*, 7% *Linolensäure* u. 84% *Ricinusölsäure.* Stearinsäure u. die Dioxysäure wurden durch ihre in Ä. unl. Pb-Salze abgetrennt. Ricinusölsäure u. Linolensäure wurden in die Li-Salze verwandelt u. fraktioniert krystallisiert oder als Methylester fraktioniert destilliert. — Rüböl enthielt 98,8%

Erucasäure u. Spuren *Lignocerinsäure* u. *Arachinsäure*. Das Öl wurde entweder direkt bromiert, oder erst hydrolysiert u. das Gemisch der Säuren bromiert. — *Stearolsäure, Behenolsäure* u. *Ricinolsäure* wurden durch Bromieren der vorst. Säuren u. Erhitzen der gebildeten Dibromsäuren mit konz. alkoh. oder wss. KOH (150—180°) gewonnen. Aus diesen Säuren wurden mit Mercuriacetat in Eg. (70—100°) die Hg-Verbb. erhalten. Es entstanden die Hg-Salze der Diacetoxymercuriketonsäuren in mikrokrystallinen Nadeln, die mit H_2S u. HCl die Ketonsäuren liefern. Behenolsäuremethylester lieferte den *Ester* der *Diacetoxymercuriketobehensäure*, der beim Schütteln mit k. verd. HCl in *Ketobehensäuremethylester* überging. Bei der Herst. der Ketosäuren ist es nicht nötig, erst die Hg-Verb. zu isolieren, sondern es kann die Eg.-Lsg. mit einem Überschuß von konz. HCl behandelt u. das Gemisch in W. gegossen werden. Stearolsäure (F. 48°) lieferte *10-Ketostearinsäure* (F. 75—76°), Ricinolsäure (F. 53,5°) *10-Keto-12-oxystearinsäure* (F. 84—85°) u. Behenolsäure (F. 57,5°) die *14-Ketobehensäure* (F. 83—84°). (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2264—69. London, England, Univ.) KINDSCHER.

Carl Neuberg und **Maria Kobel**, *Über die Bildung von optisch aktiver Milchsäure auf biochemischem Wege und über eine einfache Methode zur Bereitung des Zinksalzes von d(—)-Milchsäure.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **182**. 470; C. **1927**. I. 3095.) Für die präparative Herst. *der d(—)-Milchsäure* wird frische untergärige Bierhefe empfohlen. Folgendes Verf., welches Ausbeuten bis zu 80% liefert, hat sich bewährt: In 650 ccm W. 300 g abgepreßte Unterhefe Patzenhofer suspendieren, 50 ccm 10%ig. Methylglyoxallsg. (Darst. nach FISCHER u. TAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 857; C. **1926**. II. 379) zugeben, mit Gäraufsatz bei Raumtemp. unter öfterem Schütteln stehen lassen. Nach 24 Stdn. ist alles Methylglyoxal verbraucht (p-Nitrophenylosazonprobe). Auf 1 l verd., Milchsäure wie üblich bestimmen (nebenher Blindvers.). — Darst. des *Zinksalzes*: 600 ccm des klaren Zentrifugats mit Na_2CO_3 neutralisieren, im Verdunstungskasten bei 30° zur Trockne bringen, mit wenig w. W. aufnehmen, mit H_3PO_4 schwach ansäuern (Kongo), zu Sirup einengen, mit Na_2SO_4 zu Pulver verreiben, sofort mit Ä. extrahieren (10 Stdn.). Ä.-Rückstand in W. mit 20 g $PbCO_3$ bis zur neutralen Rk. erwärmen, in Eis kühlen, Filtrat mit H_2S zerlegen, PbS u. H_2S entfernen, mit ZnO im sd. Wasserbad erhitzen, Filtrat zum Sirup einengen, der sofort krystallisiert u. fast rein ist. Ausbeute mindestens 80% (berechnet auf die vorhandene Milchsäure). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus W. analysenrein. $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2\,H_2O$, $[\alpha]_D = +8{,}4°$ in 2,5%ig. wss. Lsg. — Will man die Ä.-Extraktion umgehen, so muß man die Hefe vor Gebrauch einige Male mit W. waschen. Man behandelt das Zentrifugat sofort mit $PbCO_3$. Rohes Zn-Salz weniger rein, Ausbeute an reinem Salz geringer. — Gibt man zu dem ursprünglichen Ansatz 40 g $CaCO_3$, so bildet sich direkt Ca-Lactat. Zentrifugat auf 70 ccm einengen, Hefenbestandteile mit 200 ccm absol. A. ausfällen, Nd. mit 75%ig. A. waschen, Filtrat einengen, in W. mit Oxalsäure erhitzen, Filtrat mit ZnO kochen. Ausbeute an Milchsäure 78, an Zn-Lactat 80%. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A **29**. Nr. 8. 3—9. [KOMPPA-Festschrift]. Sep. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) LINDENBAUM.

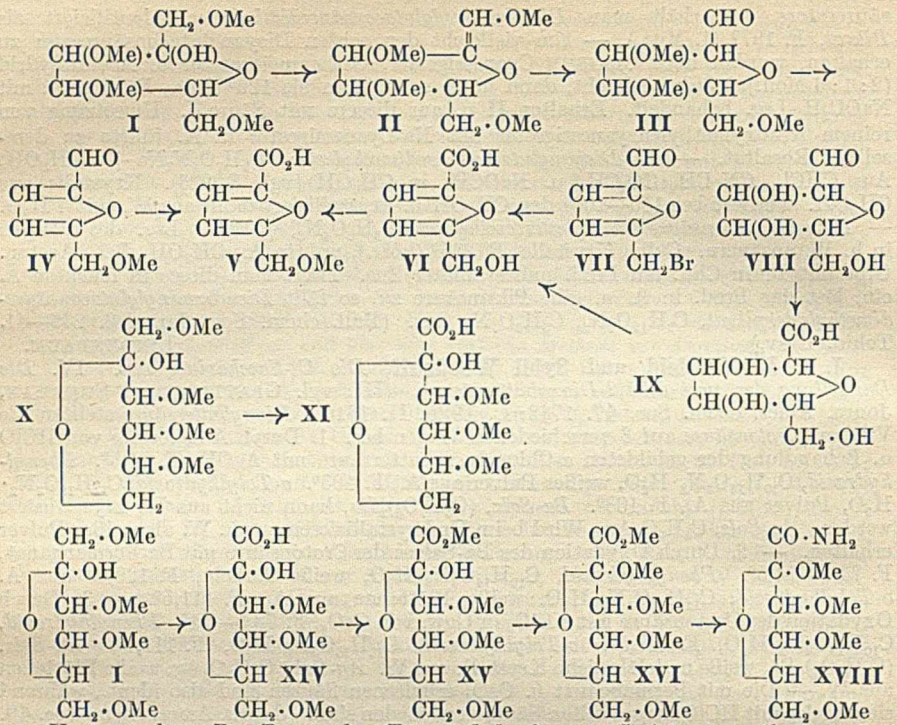
Yoshiyuki Urushibara, *Über den sogenannten Dicyanglutaconsäurediäthylester und einige seiner Derivate.* II. (I. vgl. Bull. chem. Soc. Japan **2**. 26; C. **1927**. I. 2061.) Diesen sogenannten Ester bezeichnet Vf. jetzt zum Unterschied von dem unbekannten echten Ester als „*Dicyanglutaconsäurediäthylestersemihydrat*" (I), obwohl das halbe Mol. H_2O nicht entfernt werden kann. Vermeidet man bei der Darst. heftiges Kochen, so beträgt die Ausbeute an *Na-Dicyanglutaconsäurediäthylester* (II) 60%. Überschuß von $CHCl_3$ oder Verwendung von CHJ_3 verbessern die Ausbeute nicht. Es bildet sich nämlich immer eine gewisse Menge Orthoameisenester (aus $CHCl_3$ u. $NaOC_2H_5$), u. dieser reagiert nicht mit Na-Cyanessigester. Die Ausbeute an II steigt auf ca. 70%, wenn man $CHCl_3$ u. $NaOC_2H_5$ gleichzeitig im Überschuß verwendet (im molekularen Verhältnis 1 : 3). — Ersetzt man das $CHCl_3$ durch Trichloressigester, so erhält man nicht etwa Dicyanaconitsäureester, sondern ebenfalls II. Letzteres enthält $2\,H_2O$ u. ist in diesem Falle zunächst grünlichgelb, wird aber nach Behandlung mit Tierkohle fast farblos. — Durch doppelte Umsetzung von II mit Metallsalzen wurden ferner dargestellt: *Ag-Deriv.*, gelatinös, beim Erhitzen pulverig. *Cu-Deriv.*, erst blaßrot, voluminös, dann rotbraunes Pulver; geht mit NH_4OH in weißen Nd. über. *NH_4-Deriv.*, $C_{11}H_{11}O_4N_2(NH_4) + 2\,H_2O$, aus Ag-Deriv. u. NH_4Cl, II ähnlich; verliert bei 130° $1\,H_2O$. Das von RUHEMANN (Zitat in der 1. Mitt.) beschriebene NH_4-Deriv., $C_{11}H_{11}O_4N_2(NH_4)$, $^1/_2\,H_2O$, F. 162—163°, ist wahrscheinlich das Deriv. von I. — Kocht man I mit verd. HCl u. unterbricht die Rk. vor dem Erscheinen des Dioxydinicotin-

säureesters, so erhält man *Dicarbaminylglutaconsäurediäthylester*, identifiziert als *Pikrat*, F. 197° (1. Mitt.). — Um vielleicht den echten Dicyanglutaconsäureester zu erhalten, wurden nach CLAISEN Cyanessigester, Orthoameisenester u. Acetanhydrid (2:1:3 Moll.) 2 Stdn. gekocht, dann unter ca. 20 mm bis 120° dest., Rückstand mit $NaOC_2H_5$-Lsg. behandelt. Erhalten II u. aus diesem mit Säure I. Umsetzung von reinem Äthoxymethylencyanessigester mit Na-Cyanessigester in A. führte zu demselben Resultat. — *Na-Dicyanglutaconsäuredimethylester*, $C_9H_7O_4N_2Na + 2\,CH_3OH$. Aus $CHCl_3$, $CN\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3$ u. $NaOCH_3$ in CH_3OH (vgl. S. 913). Krystalle aus CH_3OH. Verliert bei 150—160° den CH_3OH u. krystallisiert dann aus W. mit $1\,H_2O$. — *Dicyanglutaconsäuredimethylestersemihydrat*, $C_9H_8O_4N_2$, $^1/_2\,H_2O$. Lsg. des vorigen in h. W. ansäuern. Gelbe Krystalle, F. 225° (korr.), unl. in A., CH_3OH, Bzl., Aceton. Gibt mit Br in Chlf. ein Prod. unbestimmter Zus. Trägt man dieses in feuchten Ä. ein, löst das Prod. in A. u. gibt Pikrinsäure zu, so fällt *Dicarbaminylglutaconsäuredimethylesterpikrat*, $C_9H_{12}O_6N_2$, $C_6H_3O_7N_3$, aus. (Bull. chem. Soc. Japan **2**. 236—41. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

J. W. E. Glattfeld und **Sybil Woodruff**, *Die C_4-Saccharinsäuren.* IV. *Die Darstellung der zwei d,l-1,2-Dioxybuttersäuren.* (III. vgl. GLATTFELD u. SHERMAN, Journ. Amer. chem. Soc. **47**. 1742; C. **1925**. II. 1516.) *Dioxybuttersäure* stellten die Vff. aus *Crotonsäure* auf 3 verschiedenen Wegen her. 1. Durch Anlagerung von HClO u. Behandlung der gebildeten α-Chlor-β-oxybuttersäure mit AgOH, F. 81,5°. *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_3N_2\cdot H_2O$, weißes Pulver aus A., F. 103°. *o-Tolylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_3N_2\cdot H_2O$, Pulver aus A., F. 103°. *Ba-Salz*, $(C_4H_7O_4)_2Ba$, kann nicht aus W. krystallisiert werden. *Ag-Salz*, $C_4H_7O_4Ag$. Wird beim Umkrystallisieren aus h. W. als weißes Pulver erhalten. — 2. Durch Oxydation des Ba-Salzes der Crotonsäure mit Ba-Permanganat, F. 73,5—74,5°. *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_3N_2\cdot H_2O$, weiße Nadeln, F. 129,5° aus A. *o-Tolylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_3N_2\cdot H_2O$, weiße Blättchen aus A., F. 111,5°. — 3. Durch Oxydation der Crotonsäure mit $KClO_3$ in Ggw. von OsO_4, F. 73,5—74°. *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_3N_2\cdot H_2O$, F. 129,5°. *o-Tolylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_3N_2\cdot H_2O$, F. 111,5°. *Ba-Salz*, $(C_4H_7O_4)_2Ba$, weiße nadelähnliche Krystalle aus W. *Ag-Salz*, $C_4H_7O_4Ag$, weiße Blättchen aus W. — Die mit Permanganat u. OsO_4 erhaltenen Säuren sind also ident., während sie von der mit HClO hergestellten Säure verschieden sind. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2309—15. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

J. W. E. Glattfeld und **Edna H. Shaver**, *Die katalytische Reduktion von d-Gluconsäure zu d-Glucose.* Vff. zeigen, daß sich d-Gluconsäure in Ggw. von Pt-Schwarz unter Druck hydrieren läßt. Aus dem Rk.-Gemisch konnte 14—28% *Glucosazon* isoliert werden. Bei *Mannonsäure* hingegen konnte nach Red. unter gleichen Bedingungen nur 0—2% *Mannosazon* erhalten werden, während *Galaktonsäure* 30—45% *Dulcit* lieferte. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2305—08. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Walter Norman Haworth, **Edmund Langley Hirst** und **Vincent Stanley Nicholson**, *Die Konstitution der Disaccharide.* XIII. *Der Fructoserest im Rohrzucker.* (XII. vgl. Journ. chem. Soc., London **1927**. 544; C. **1927**. I. 2818.) Unter dem Einfluß von verd. Säuren bei 80° u. bei der Einw. von Acetanhydrid u. Na-Acetat spaltet die *Tetramethyl-γ-fructose* (I) 3 Mole CH_3OH ab. Das weitere Studium der Rk. mit 8%ig. HCl ergab, daß das Endprod. dieser Zers. das *ω-Methoxy-5-methylfurfurol* (IV) ist, was durch Oxydation zu der entsprechenden *Carbonsäure* V u. Synthese derselben aus dem *ω-Brom-5-methylfurfurol* (VII) von FENTON u. GOSTLING (Journ. chem. Soc., London **75**. 429 [1899]) sowie durch Umwandlung von *Glucosamin* über *Chitose* (VIII) u. *Chitonsäure* (IX) bewiesen wird. Vff. nehmen an, daß der Zerfall von I über die Zwischenstufen II u. III verläuft. Durch die so hergestellten Beziehungen wird sowohl die furoide Struktur der γ-Fructose eindeutig festgelegt als auch die Formulierung der Chitose als ein Tetraoxy-ω-oxy-5-methyltetrahydrofurfurol bestätigt. — Die Erkenntnis dieses Verh. von I gegen Mineralsäuren ermöglichte nun auch die Aufklärung des Rk.-Verlaufs bei der Oxydation dieser Substanz mit verd. HNO_3. Die bisher isolierten sirupösen Prodd. sind alle durch III, IV oder V verunreinigt, wodurch bei der Analyse ihr C-Geh. zu hoch ausfällt. Wie nunmehr festgestellt wird, ist das früher als Trimethoxy-γ-valerolacton beschriebene erste Oxydationsprod. von I als das *Ringisomere* XIV der auf dem gleichen Wege aus der n. Tetramethylfructose X erhaltenen *Trimethyl-2-ketogluconsäure* XI. Dies geht hervor durch die Umwandlung von XIV in das krystallisierte Amid XVIII über die Zwischenprodd. XV u. XVI. Der Angriff der HNO_3 erfolgt also bei I ebenso wie bei dem Ringisomeren X nicht an der Ketogruppe, sondern an der CH_2OCH_3-Gruppe in Stellung 1.



Versuche. Zur Darst. der *Tetramethyl-γ-fructose* (I) ist wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen Säuren u. Alkalien am geeignetsten die Hydrolyse von Heptamethylrohrzucker mit 0,4%ig. wss. HCl bei 60° u. Neutralisieren mit $BaCO_3$. Zur Reinigung dient die Behandlung mit Br-W. bei 35° (16 Stdn.). $[\alpha]_D^{16} = +31,3°$ ($c = 2,015$), $n_D^{13} = 1,4513$. Gibt mit Anilinacetat oder SCHIFFS Reagenz keine Färbung. — *Oxydation von* I *mit* HNO_3 (D. 1,42). Nach zahlreichen Vorverss., die summar. wiedergegeben werden, erwies sich folgende als die beste Arbeitsweise. 10 g von I werden mit 70 ccm HNO_3 behandelt. Lebhafte Oxydation beginnt bei 70°. Die Temp. steigt in 1 Stde. auf 92° u. wird noch $1^3/_4$ Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Die HNO_3 wird bei 50°/15 mm unter wiederholtem Nachgeben von W. abdest. Das sirupöse Prod. gibt nach Entfernung der letzten Wasserreste durch Eindampfen mit Methylalkohol bei 4-std. Kochen mit CH_3OH den Ester XV, der sofort mit CH_3J u. Ag_2O behandelt wird. Der resultierende Sirup wird in 4 Fraktionen zerlegt. Die 1. besteht aus Lösungsm. u. Methyloxalat. Fraktion 2. geht über bei der Badtemp. 161°, 4,4 g, $n_D^{15} = 1,4422$, Fraktion 3 bei 166°, 3,0 g $n_D^{15} = 1,4442$; Fraktion 4 bei 180°, 1,1 g $n_D^{15} = 1,4470$, Druck 16 mm. Fraktion 2 reduzierte Fehling nicht u. wird von Alkalien nicht angegriffen: $[\alpha]_D = -8°$ (CH_3OH; $c = 2,452$). Daraus mit methylalkoh. NH_3 (1 Woche bei Zimmertemp.) das Amid XVIII, $C_{10}H_{19}O_6N$, aus PAe. Ballen feiner Nadeln vom F. 100—101°. Gesamtausbeute (aus Fraktion 2 u. 3) 3 g in das Amid ist ll. A., CH_3OH u. W., weniger in Aceton. Aus dem restlichen Sirup konnten noch 0,6 g einer wahrscheinlich nicht einheitlichen Substanz vom F. 177—178°, l. in A. u. CH_3OH, sonst unl., isoliert werden, das in der Hauptsache das Amid eines weiteren Abbauprod. von XIV sein dürfte. — *Einw. von Acetanhydrid u. Na-Acetat auf* I. 5 g von I, 5 g Na-Acetat u. 50 g Acetanhydrid werden $1^1/_2$ Stde. auf 120° erhitzt, dann 1 Stde. gekocht. Bei der üblichen Aufarbeitung resultierte ein sirupöses Gemisch, aus dem bei 55°/0,01 mm 0,7 g noch unreines *ω-Methoxy-5-methylfurfurol* (IV) herausfraktioniert werden konnten. $n_D^{13} = 1,4985$. *Semicarbazon*, aus A., F. 166—167°. *Oxim*, aus PAe. + wenig Ä. Nadeln vom F. 103—104°. — Bessere Ausbeuten an IV erhält man bei der Einw. von 8%ig. wss. HCl bei 80° (über 30% der Theorie). Auch mit konz. HCl erhält man bei vorsichtigem Erhitzen noch erhebliche Mengen von IV. —

ω-Methoxy-5-methylfuran-2-carbonsäure, $C_7H_8O_4$ (V), aus IV nach FRANKLAND u. ASTON (Journ. chem. Soc., London **79**. 515 [1901]), aus PAe. F. 72—73°. — *ω-Oxy-5-methylfuran-2-carbonsäure*, VI, aus *ω-Brom-5-methylfurfurol* (VII) nach FENTON u. GOSTLING, aus A. + Toluol, F. 165,5—167°. — *Methylester* von V, $C_8H_{10}O_4$, aus VI mit CH_3J u. Ag_2O, Öl vom Kp.$_{0,05}$ 61°, $n_D^{12,5} = 1,4938$. — *Acetoxy-5-methylfuran-2-carbonsäure*, $C_8H_8O_5$, aus Chitonsäure mit Acetanhydrid u. Na-Acetat; aus PAe., F. 115—18°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 1513—26.) OHLE.

William Charlton, Walter Norman Haworth und **Wilfred John Hickinbottom**, *Die Konstitution der Disaccharide.* XIV. *Melibiose und ihre Beziehung zur Raffinose.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die *Hydrolyse der Hendecamethylraffinose* wiederholt u. bestätigen die früheren Ergebnisse, daß die 3 Spaltstücke *normale Tetramethylgalactose, 2,3,4-Trimethylglucose* u. *Tetramethyl-γ-fructose* sind. Weiterhin haben Vff. die Melibiose methyliert u. festgestellt, daß das von SCHUBACH u. RAUCHENBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 1184; C. **1925**. II. 1952) beschriebene *Heptamethylmethylmelibiosid* ein Gemisch von viel β u. wenig α-Form ist. Es zeigte sich, daß dieses Melibiosid ident. ist mit einem früher bei der Methylierung der Raffinose erhaltenen Prod. vom F. 101—103°, woraus hervorgeht, daß während der Methylierung ein Teil der Raffinose hydrolysiert worden ist. Auch das Heptamethylmethylmelibiosid zerfällt bei der Hydrolyse in *2,3,4,6-Tetramethylgalactose* u. in eine *Trimethylglucose*, die in ein sirupöses Methylglucosidgemisch von α- u. β-Form übergeführt wurde. Aus diesem konnte in einer Ausbeute von 13—15% das krystallisierte *2,3,4-Trimethyl-β-methylglucosid* gewonnen werden, ident. mit dem entsprechenden Spaltstück aus Heptamethylmethylgentiobiosid, aus methyliertem Amygdalin u. aus methylierter Raffinose. Das gleiche Glucosid wurde erhalten durch Methylierung der 6-Triphenylmethylglucose von HELFERICH, MOOG u. JÜNGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 872; C. **1925**. II. 279) u. Abspaltung der Triphenylmethylgruppe. Daraus geht also hervor, daß die Ringstruktur u. Verknüpfung der Monosaccharidkomplexe in der Melibiose die gleiche ist wie in der Raffinose, im Gegensatz zu den Resultaten von ZEMPLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 923; C. **1927**. I. 2725). Die nach der Formulierung dieses Forschers zu erwartende *2,4,6-Trimethylglucose* konnte unter den Spaltstücken des Heptamethylmethylmelibiosids n i c h t nachgewiesen werden. — Vff. diskutieren schließlich die Art der Disaccharidbindung in der Melibiose, in der man wegen ihrer Verseifbarkeit durch Emulsin einen β-Galactosidrest annahm. Auf Grund eines Vergleiches der Drehungen von Maltose, Cellobiose, Gentiobiose u. Lactose mit der der Meliobiose nach dem Vorgang von HUDSON kommen Vff. zu der Ansicht, daß die Melibiose als α-Galactosidoglucose aufzufassen ist. — In der Arbeit von HAWORTH, HIRST u. RUELL (Journ. chem. Soc., London **123**. 3125; C. **1924**. I. 1509. ist der F. des *2,3,4,Trimethyl-β-methylglucosids* fälschlich als 74 statt 94° angegeben.

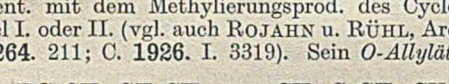
V e r s u c h e. *Die Methylierung der Melibiose.* 22 g in 100 ccm W. werden unter starkem Rühren mit 56 ccm 30%ig. NaOH u. 38 ccm Dimethylsulfat bei 30° in 3 Stdn. versetzt, derart daß die Lsg. nicht alkal. wird, so lange sie noch Fehling reduziert. Dann wird bei 70° weiter methyliert u. zum Schluß 1 Stde. auf 100° erhitzt. Die teils durch Chlf., teils nach Neutralisieren u. Eindampfen mit A. extrahierten Methylierungsprodd. werden nochmals mit Dimethylsulfat, dann 2-mal mit CH_3J u. Ag_2O methyliert. Das so erhaltene *Heptamethyl-β-methylmelibiosid* zeigte nach 11-maligem Umkrystallisieren den F. 106—107° u. $[\alpha]_D = +97,8°$ (W.; $c = 1$), +85,0° (A.; $c = 1,1$). Aus den Mutterlaugen wurde die α-Form vom F. 122—123° gewonnen. — Zur Hydrolyse werden 2 g dieses Melibiosids in 150 ccm 5%ig. HCl bei 95—100° erhitzt, wobei die Drehung von 1,34° in 4 Stdn. auf 1,18° (dann konst.) fällt. Der mit Ag_2CO_3 neutralisierten u. konz. Lsg. entzieht Chlf. 1 g. *2,3,4,6-Tetramethylgalactose*, aus PAe. F. 71—73°, $[\alpha]_D = 149,4 \longrightarrow 116,9°$. *Anilid*, F. 192—193°. Aus der wss. Lsg. durch Eindampfen u. Extraktion mit Chlf. 0,56 g. *Trimethylglucose.* Daraus mit 0,5%ig. methylalkoh. HCl 10 Stdn. bei 100—110° *2,3,4-Trimethyl-β-methylglucosid*, aus PAe. Nadeln vom F. 92°. — Dieselbe Verb. wurde bei nochmaliger Hydrolyse der Hendecamethylraffinose erhalten u. nach dem gleichen Verf. wie oben abgetrennt. (Journ. chem. Soc. London **1927**. 1527—36. Edgbaston, Univ.; Newcastle-on-Tyne, Armstrong Coll.) OHLE.

L. F. Audrieth, G. B. L. Smith und **A. W. Browne**, *Azidodithiokohlensäure.* IV. *Ammonium- und Tetramethylammoniumazidodithiocarbonate; Tetramethylammoniumthiocyanate.* (Unter Mitarbeit von **C. W. Mason**.) (III. vgl. S. 242.) *Ammoniumazidodithiocarbonat*, NH_4SCSN_3. Darst. 1. durch Neutralisation der freien Azidodithiokohlensäure mit NH_4OH in wss. Lsg. 2. durch Behandeln von Ammonium-

trinitrid in wss. Lsg. mit CS_2 oder 3. beim Durchleiten von NH_3 durch eine Lsg. der Azidosäure in Ä. Weiße, krystalline M. Färbt sich bei 90° rötlichorange, Zers. bei ca. 110°, F. ca. 120° unter Zers. Der Rückstand besteht aus *S* u. *NH_4-Thiocyanat*. Die nach Verf. 2. erhaltenen größeren Krystalle verpuffen zwischen 80 u. 100°. Die Verb. färbt sich im Licht schnell hellorange; im Dunkeln geht diese Farbe sehr langsam wieder teilweise verloren. Die Krystalle wurden krystallograph. untersucht. — *Tetramethylammoniumazidodithiocarbonat*, $N(CH_3)_4SCSN_3$. Darst. 1. durch Neutralisation der Azidodithiokohlensäure mit $(CH_3)_4NOH$ in wss. Lsg. 2. Durch Umsetzung von *Ba-Azidodithiocarbonat* mit *Tetramethylammoniumsulfat* 3. entsprechend der Gleichung: $N(CH_3)_4N_3 + CS_2 = N(CH_3)_4SCSN_3$. Weiße Tafeln aus W., F. 95—98° unter Grünfärbung u. darauffolgende Verpuffung. Färbt sich im Sonnenlicht schnell hellorange; im Dunkeln verschwindet diese Färbung teilweise. Die Krystalle wurden krystallograph. untersucht. — *Tetramethylammoniumthiocyanat*, $N(CH_3)_4SCN$. Darst. 1. durch Erhitzen von *Methylthiocyanat* mit einer Lsg. von *Trimethylamin*. 2. durch Kochen von Tetramethylammoniumazidodithiocarbonat in wss. Lsg. 3. Durch Kochen einer Lsg. von Tetramethylammoniumtrinitrid u. CS_2 in A. Weiße Nadeln aus A.; verflüchtigt sich bei 304—305°. Liefert bei der trockenen Dest. Methylthiocyanat (Kp. 133°). Die Krystalle wurden krystallograph. untersucht. Eine Neigung dieser Verb. zu mol. Umlagerungen konnte nicht beobachtet werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2129—33. Ithaca [N. Y.], Univ.) KINDSCHER.

Tenney L. Davis und **Stewart B. Luce**, *Alkylnitroguanidine*. Diese Verbb. wurden hergestellt, indem etwas mehr als 1 Mol. von *α-Nitroguanidin* zu einer 10%ig. wss. Lsg. des primären Amins zugefügt u. das Gemisch 30 oder 40 Minuten auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt wurde. NH_3 wurde reichlich entwickelt. Nach Abkühlen wurde das Filtrat bei Zimmertemp. verdampft u. der Rückstand mit A. bei 70° ausgezogen. Die Ausbeuten schwankten zwischen 30—50%. — *Methylnitroguanidin*, kurze Prismen, F. 160,5—161°. — *Dimethylnitroguanidin*, feine Nadeln, F. 193,6—194,5°. — *Äthylnitroguanidin*, Würfel, F. 147—148°. — *n-Propylnitroguanidin*, derbe Nadeln, F. 98—98,5°. — *Isopropylnitroguanidin*, Würfel, F. 154,8—155,6°. — *n-Butylnitroguanidin*, derbe Nadeln, F. 84—85°. — *Isobutylnitroguanidin*, Blättchen, F. 121—121,5°. — *n-Amylnitroguanidin*, Blättchen, F. 98,8—99,3°. — *Isoamylnitroguanidin*, feine Nadeln, F. 145,5—146,2°. — *tert.-Amylnitroguanidin*, Platten, F. 154,8—155,6°. — *Benzylnitroguanidin*, Nadeln, F. 183,5°. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2303—05. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) KINDSCHER.

H. Staudinger, **L. Ruzicka** und **E. Reuss**, *Insektentötende Stoffe*. XI. *Die Konstitution und die Synthese der Pyrethrine*. (X. vgl. STAUDINGER u. RUZICKA, Helv. chim. Acta **7**. 448; C. **1924**. II. 181.) Die früheren Unterss. u. die inzwischen erschienene Arbeit von YAMAMOTO (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **3**. 193; C. **1926**. I. 693) werden besprochen. Da die Konst. der *Pyrethronsäure* des genannten Autors noch nicht mit Sicherheit feststeht, so ist die Identität dieser Säure mit der *Chrysanthemummonocarbonsäure* noch möglich. Andernfalls müßte man annehmen, daß die gleiche Pflanze in Japan u. Dalmatien einen etwas verschiedenen wirksamen Bestandteil produziert. Noch weniger stimmen die beiderseitigen Beobachtungen über den alkoh. Bestandteil überein. — Die Verss. zur Synthese der *Pyrethrine* sind inzwischen nicht viel weiter gekommen. Auf Anregung von MEYERFELD wurde das aus Holzöl isolierte *Methylcyclopentenolon* als Ausgangsmaterial benutzt. Dasselbe ist ident. mit dem Methylierungsprod. des Cyclopentenolons von F. 105° u. besitzt Formel I. oder II. (vgl. auch ROJAHN u. RÜHL, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **264**. 211; C. **1926**. I. 3319). Sein *O-Allyläther* (gelbliches Öl, Kp.$_1$ 87,5°) lagert sich beim Stehen oder kurzen Erhitzen in *Methylallylcyclopentenolon* um, für welches verschiedene Formeln denkbar sind. Das daraus durch Red. erhaltene *Methylallylcyclopentanolon* (Öl, Kp.$_{0,6}$ 84—86°) liefert durch Verestern mit natürlicher Chrysanthemumsäure ein unwirksames Pyrethrin. — Aus den bisherigen Verss. folgt, daß Änderungen im Bau der Pyrethrine deren Wirksamkeit aufheben. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A **29**. Nr. 17. 3—8. [KOMPPA-Festschrift]. Sep.) LINDENBAUM.



H. Staudinger und **H. Harder**, *Insektentötende Stoffe*. XII. *Über die Gehaltsbestimmung des Insektenpulvers*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Da die Synthese der Pyrethrine vorläufig aussichtslos erscheint, wäre es von hohem Interesse, durch Züchtung ge-

eigneter Pflanzen den Pyrethringeh. derselben zu steigern. Zur Durchführung solcher Arbeiten ist eine rasche u. exakte Best. des Pyrethringeh. notwendig. Vff. haben 2 Verff. ausgearbeitet: 1. 500 g Insektenpulver mit PAe. extrahieren, bis der Rückstand keine Giftwrkg. mehr auf Schaben zeigt (ca. 18 Stdn.), PAe. im CO_2-Strom, zuletzt im Vakuum entfernen, Prod. 2-mal mit 50, dann 6-mal mit 30 ccm schwach w. CH_3OH ausziehen, bis der Rückstand keine Giftwrkg. mehr zeigt. Lsg. mit 10% W. verd., in Kältemischung stellen, Filtrat stark einengen, mit methylalkoh. NaOH 8 Stdn. kochen, CH_3OH entfernen, nach Zusatz von W. ausäthern, mit verd. H_2SO_4 ansäuern, *Chrysanthemummonocarbonsäure* mit Dampf übertreiben, im Destillat titrieren, evtl. als Anilid identifizieren. Aus dem Rückstand der Dampfdest. nach Behandeln mit Kohle *Chrysanthemumdicarbonsäure* mit Ä. extrahieren u. titrieren, evtl. isolieren. — 2. Das aus der methylalkoh. Lsg. erhaltene Rohöl in 50 ccm CH_3OH lösen, 1,2 g Semicarbazidhydrochlorid u. 2 g Na-Acetat in 8 ccm W. zugeben, nach 24 Stdn. CH_3OH entfernen, Rückstand mehrmals mit W. schütteln, in Ä. aufnehmen, nochmals mit W. schütteln, im Ä.-Rückstand N nach KJELDAHL bestimmen, daraus Pyrethringeh. berechnen. — Beide Verff. liefern ungefähr dieselben Werte. Vff. haben eine Anzahl von Insektenpulvern durchgeprüft (Tabellen im Original) u. bestätigt, daß Stengelpulver zwar auch Pyrethrine enthalten, aber viel weniger (0,04 bis höchstens 0,1%) als Blütenpulver (0,4—0,6%). Im Geh. von offenen, halboffenen u. geschlossenen Blüten wurden keine großen Unterschiede gefunden. — Zur Herst. von zur Schädlingsbekämpfung brauchbaren u. haltbaren Insektenpulverextrakten extrahiert man das Pulver mit indifferenten Solventien wie Bzl., PAe., Trichloräthylen, Aceton u. emulsioniert die Lsgg. mit W. unter Zusatz von Türkischrotöl. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A **29**. Nr. 18. 3—14. [KOMPPA-Festschrift]. Sep. Zürich, Techn. Hochsch.) LB.

A. Bertho, Th. Curtius und **F. Schmidt**, *Die Einwirkung von Sulfurylazid auf p-Cymol.* Im Anschluß an frühere Unterss. der Vff. über die Einw. von Sulfurylazid u. Carbonylazid auf aromat. KW-stoffe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**. 1571. 1581. **58**. 2409; C. **1922**. III. 991. 992. **1926**. I. 3233, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. **1925**. 3; C. **1926**. I. 1996) wurde jetzt die Einw. von *Sulfurylazid* auf *p-Cymol* untersucht. Dieselbe verläuft ganz anders als beim p-Xylol, denn außer viel harzigen Prodd. entsteht im wesentlichen nur e i n e Base von der Zus. $C_9H_{13}N$, welche beim Eindampfen mit HCl kein NH_3 abspaltet u. nicht acylierbar ist. Zweifellos liegt *2-Methyl-5-isopropyl-* oder *5-Methyl-2-isopropylpyridin* vor, u. zwar das andere Isomere der aus p-Cymol u. Carbonylazid (l. c.) erhaltenen Pyridinbase, da beide verschieden sind. Als Nebenprodd. bilden sich in sehr geringen Mengen eine indifferente Substanz von der wahrscheinlichen Zus. $C_{10}H_{10}NCl$ (nur einmal erhalten) u. noch eine andere, ebenfalls pyridinartig riechende Base.

V e r s u c h e. Lsg. von Sulfurylazid aus 20 g SO_2Cl_2 u. 40 g t e c h n. N_3Na in 200 ccm p-Cymol im emaillierten Autoklaven langsam auf 180° erhitzen (im ganzen 6 Stdn.). Druck 5—6 at. Gase bestehen aus N u. SO_2. Aus dem tiefbraunen Filtrat die Basen mit HCl ausziehen, nach Alkalisieren mit Dampf übertreiben, in Ä. aufnehmen, mit Pikrinsäure fällen. Zweimaliges Umkrystallisieren aus A. liefert als Hauptprod. *Methylisopropylpyridinpikrat*, $C_9H_{13}N, C_6H_3O_7N_3$, Prismen, F. 146°. Daraus über das zerfließliche *Hydrochlorid* das *Chloroplatinat*, kugelige Aggregate, F. 163—164° (Zers.). — Mutterlauge obigen Pikrats liefert ein *Pikrat* von F. 149°, Blättchen, ll. in A. — *Indifferente Verb.* $C_{10}H_{10}NCl$, Blättchen aus CH_3OH, F. 79°, mit Wasserdampf flüchtig, unl. in W., wl. in Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1717—20. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

E. C. Gilbert und **Loyal Clarke**, *Eine Untersuchung des Systems: Acetanilid-Propionanilid.* Die F.-Kurve des Systemes Acetanilid-Propionanilid zeigt, daß eine Verb. vom F. 79,2—79,4° besteht, die im fl. Zustande nahezu vollständig dissoziiert, u. die mit den reinen Komponenten eutekt. Gemische bildet. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2296—99. Cornvallis, Oregon, State Coll.) KINDSCHER.

C. W. Porter und **Paul Wilbur**, *Die photochemische Umlagerung des Acetylchloraminobenzols.* Vff. maßen das ultraviolette Absorptionsspektrum des Acetylchloraminobenzols u. seine Umlagerungsprod., des *p-Chloracetanilids* im Bereich 2200—3400 Å. Die Umlagerung erfolgt durch Hitze allein bei verhältnismäßig niederen Tempp. Die Rk. ist bei 100° innerhalb 2 Stdn. beendet. Ebenso tritt diese Umlagerung ein, wenn reine, trockene Krystalle des Acetylchloraminobenzols der Strahlung einer Hg-Dampflampe ausgesetzt werden. Wurden die Krystalle in dünner Schicht in einer Entfernung von 20 cm unterhalb einer 220-Voltlampe gelagert, so wurden innerhalb

8 Stdn. 90% umgewandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2145—49. Berkeley [Calif.], Univ.) KINDSCHER.

Henry Gilman und **Jack Robinson**, *Die Darstellung des Tetraphenylbleis.* Vff. studierten die Faktoren, welche die Ausbeute an Tetraphenylblei nach folgendem Schema beeinflussen:

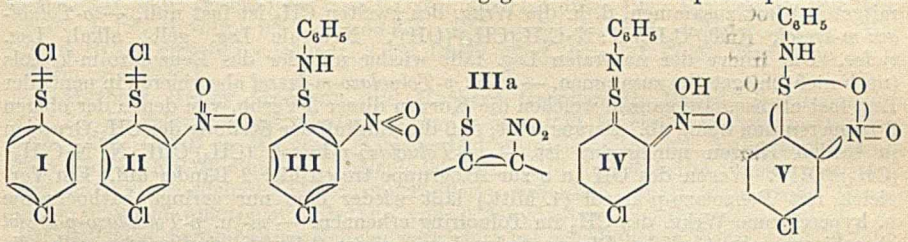
$$2\,PbCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_4Pb + Pb + 2\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2\,.$$

Die erhaltene Ausbeute von ca. 50% deutet aber darauf hin, daß die Rk. komplizierter verläuft, als in der Formel angegeben ist. Verss. zeigten, daß $PbCl_2$ nicht durch $PbBr_2$ PbJ_2 oder PbO_2 ersetzt werden kann. — Phenyl-MgBr wurde aus 0,5 Mol. Mg, 0,5 Mol. Brombenzol in 200 ccm A. hergestellt, dann mit 400 ccm Bzl. u. 0,23 Mol. fein verteiltem $PbCl_2$ versetzt u. am Rückflußkühler gekocht (8 Stdn.). Nach Hydrolyse mit HCl wird *Tetraphenylblei* mit Bzl. herausgel., F. 224—225°. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2315—17. Ames, Iowa, State Coll.) KINDSCHER.

G. Schiemann und **P. Novák**, *Über die Oxydationswirkung von Chloramin-T.* Beim Ausziehen des beim Ansäuern einer wss. Lsg. von *Chloramin T* ausfallenden weißen Nd. mit CCl_4 wurde reines *p-Toluolsulfondichlorylamid* erhalten, u. zwar in Mengen, die der Gleichung $2\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NaNCl + 2\,H^{\cdot} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NCl_2 + 2\,Na$ entsprechen. Die Hydrolyse des Dichlorylamins erfolgt entsprechend der Gleichung: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NCl_2 + 2\,H_2O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + 2\,HOCl$, so daß Oxydationen mit Chloramin-T in saurer Lsg. nach diesen Gleichungen so wie mit angesäuerten Hypochloritlsgg. verlaufen. — In indifferenten Lösungsmm. oder in wss. Lsg. ohne Alkali- u. Säurezusatz geht die Oxydation wie folgt vor sich: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NaNCl + H_2O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 + NaCl + O$. So ist das Auftreten von 1 Mol. Sulfonamid neben NaCl immer zu beobachten, wenn 1 Mol. Chloramin T oxydierend eingewirkt hat. Eine primäre Abspaltung von NaOCl braucht auch hier nicht angenommen zu werden. Diese Auffassung erklärt, daß Metalle, z. B. Hg, durch Chloramin T-Lsg. nicht gelöst werden, völlige Lsg. dagegen sofort beim Ansäuern erreicht wird. Alkohole werden entsprechend der milden Oxydationswrkg. des Chloramin T nur zu Aldehyden oxydiert. In alkal. Lsg. wird zunächst Hypochlorit abgespalten, es besteht also kein Unterschied in der Oxydationswrkg. gegenüber einer Hypochloritlsg. gleicher Konz. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1032—33. Hannover, Techn. Hochsch.) SIEBERT.

E. Gebauer-Fülnegg, *Arylschwefelchloride und Arylschwefelanilide.* (Vgl. S. 426, 428.) In der Literatur sind 2 Typen von Arylschwefelchloriden beschrieben, nämlich Verbb., die eine Nitrogruppe in der *o*-Stellung zum Schwefelchloridradikal besitzen, u. solche, die keine Nitrogruppe im Mol. enthalten u. in denen die *o*- oder *p*-Stellungen frei oder substituiert sind. Beide Verb.-Typen sind orangerot. Während aber die Arylschwefelchloride der 1. Art tiefgefärbte Derivv. liefern, sind die Derivv. der 2. Verb.-Reihe farblos. Werden diese Verbb. in Lösungsmm. mit HJ behandelt, so wird Jod in Freiheit gesetzt; werden sie mit $AgNO_3$ oder Ag-Carbonat geschüttelt, so wird auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit AgCl gebildet. Sie reagieren also, als ob Elektromere zugegen wären. Die Farbe dieser Verbb. erklärt der Vf. folgendermaßen: *4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid* (II) ist ungesätt. u. es findet sich eine Neigung zu einer chinoiden Struktur, veranlaßt durch die lose Schwefel-Chlorbindung. Dieser ungesätt. Charakter des Mol. verbleibt, wenn das Anilid gebildet wird, wegen dem ungesätt. Zustand der Nitrogruppe. Daher ist die „chinoid"-ähnliche Struktur III möglich. Auch ist eine aci-Form IV denkbar. In den Formeln ist versucht, die Ungesättigtheit des Mol. durch gekrümmte Linien kenntlich zu machen, welche primäre Valenzen darstellen, die noch nicht zum chinoiden Endzustand verschoben sind. Um zu entscheiden, ob Formel III oder IV in Betracht kommt, wurde das entsprechende Methylanilid hergestellt. Wäre IV richtig, so müßte ein deutlich weniger gefärbtes Deriv. entstehen; tatsächlich wurde eine tief orange gefärbte Lsg. erhalten, was für III u. IIIa spricht. Man könnte auch eine Ringbldg. durch Restaffinitäten im Sinne der Theorie von H. KAUFMANN (V) in Betracht ziehen, doch ist die Erklärung des Farbphänomens durch „chinoid"-ähnlichen Zustand einfacher. Im Mol. der Arylschwefelchloride ohne Nitrogruppe findet sich dieselbe lose Schwefel-Chlorbindung, welche eine ähnliche Veränderung der Valenzkräfte im ganzen Mol. verursacht. Wird sie aber durch die festere Schwefel-Stickstoffbindung ersetzt, so tritt eine Rückverschiebung zur benzoiden Struktur auf. Die Unters. der Absorptionsspektren von *4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid* (*a*) u. *-anilid* (*b*), von *4-Chlorbenzol-* (*c*), *2,5-Dichlorbenzolschwefelchlorid* (*d*) u. *-anilid* zeigte, daß die gefärbten Verbb. *a*—*d* dieselbe

Struktur zu haben scheinen. Es tritt keine Änderung im Grade der Ungesättigtheit auf, wenn das Anilid gebildet wird. Die Ursache der Färbung von *a* u. *b* muß daher dieselbe sein u. die S-Cl-Bindung kann nicht das Chromophor sein. Weiterhin ergibt die Ähnlichkeit von *a* u. *c*, daß die Nitrogruppe als solche keinen maßgebenden Teil für das Auftreten der Farbe darstellt. Hingegen ist das Absorptionsspektrum von



e anders, was auf eine vollständige Änderung der Struktur hindeutet. — *2,5-Dichlorbenzolschwefelchlorid.* Aus *2,5-Dichlorthiophenol* u. Chlor in CCl_4, Kp.$_3$ 92°. Liefert mit Anilin das *Anilid* $C_{12}H_9NCl_2S$ in Nadeln vom F. 85°. — *4-Chlorbenzolschwefelchlorid* $C_6H_4Cl_2S$. Darst. analog vorst. Verb., Kp.$_6$ 94°. — *Anilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids mit Aminoazobenzol* $C_{18}H_{13}O_2N_4ClS$. Aus 4-Chlor-2-nitrobenzolschwefelchlorid in Ä. u. *Aminoazobenzol.* Rote Krystalle aus Ä., F. 188°. Ähnlich reagiert das Chlorid auch mit *2,4-Diaminoazobenzol* unter Bldg. braunroter Krystalle. — *4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmethylanilid* $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS$. Aus dem Schwefelchlorid in Ä. u. Methylanilin. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2270—75. Princeton, New Jersey, Univ.) KINDSCHER.

C. S. Marvel, W. H. Zartmann und **O. D. Bluthardt**, *Halogenierte tertiäre Amine.* Vff. stellten *γ-Brom-n-propyl-* u. *δ-Brom-n-butyldiäthylamin* auf folgendem Wege her:

$$C_6H_5O(CH_2)_3Br \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} C_6H_5O(CH_2)_3N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{HBr} Br(CH_2)_3N(C_2H_5)_2HBr \xrightarrow{NaOH} Br(CH_2)_3N(C_2H_5)_2;$$

$$C_6H_5O(CH_2)_3CN \xrightarrow[C_2H_5OH]{Na} C_6H_5O(CH_2)_4NH_2 \xrightarrow{C_2H_5Br} C_6H_5O(CH_2)_4N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{HBr} Br(CH_2)_4N(C_2H_5)_2 \cdot HBr \xrightarrow{NaOH} Br(CH_2)_4N(C_2H_5)_2.$$

Die Hydrobromide dieser halogenierten Amine sind sehr hygroskop. u. schwer zu reinigen. Sie kondensieren sich in absol. A. mit Na-Malonester, können also zur Einführung der Gruppen $—(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ u. $—(CH_2)_4N(C_2H_5)_2$ verwendet werden.

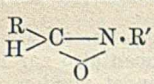
Versuche. *γ-Phenoxy-n-propyldiäthylamin,* $C_{13}H_{21}ON$. Durch Erhitzen von *Diäthylamin* u. *γ-Phenoxy-n-propylbromid.* Ausbeute 84—94%. Kp.$_{20}$ 147—150°; D.$^{20}_4$ 0,9425; n_D^{20} = 1,4987. *Hydrochlorid,* $C_{13}H_{22}ONCl$. F. 98—102° unter Zers. Neben dem Amin entsteht wahrscheinlich *Diphenoxypropyldiäthylammoniumbromid,* $C_{22}H_{32} \cdot O_2NBr$, weiße Nadeln aus h. W., F. 77,5—79°. — *γ-Brom-n-propyldiäthylamin-Hydrobromid,* $C_7H_{17}NBr_2$. Aus der Phenoxyverb. u. HBr. Ausbeute 80%. F. 91—94°. Durch Behandeln mit NaOH geht das Hydrobromid in das freie Amin über (D.$^{25}_4$ = 1,1524; n_D^{25} = 1,4580), das beim Stehen über Nacht in ein festes quarternäres Ammoniumsalz vom F. 180—185° übergeht. — *γ-Diäthylaminopropylmalonsäurediäthylester,* $C_{14}H_{27}O_4N$. Aus vorst. Hydrobromid u. Na-Malonester. Kp.$_{23}$ 163—170°; D.$^{25}_4$ 0,9686; n_D^{25} = 1,4380, Ausbeute 62%. — *δ-Phenoxybutyldiäthylamin.* Aus *δ-Phenoxybutylamin* u. Äthylbromid (+ NaOH). Kp.$_{21}$ 152—158°, D.$^{25}_4$ 0,9424, n_D^{25} = 1,4975. Ausbeute 73—80%. — *δ-Brombutyldiäthylamin,* $C_8H_{18}NBr$. Aus vorst. Verb. über das *Hydrobromid* (F. 62—68°). Kp.$_6$ 68—70°; D.$^{25}_4$ 1,0187; n_D^{25} = 1,4415. Geht beim Stehen über in eine quarternäre Ammoniumverb. vom F. 170—175° über, die wahrscheinlich *Diäthylpyrrolidiniumbromid,* $C_8H_{18}NBr$ ist. — *δ-Diäthylaminobutylmalonsäurediäthylester,* $C_{15}H_{29}O_4N$. Darst. analog der Propylverb. Kp.$_{24}$ 170—175°; D.$^{25}_4$ 0,9621; n_D^{25} = 1,4468. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2299—2303. Urbana [Ill.], Univ.) KIND.

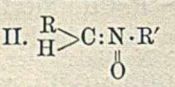
Taku Uemura und **Shozo Tabei**, *Spektrochemische Untersuchungen von Oxyazoverbindungen.* IV. (III. vgl. UEMURA, YOKOJIMA u. ENDO, Bull. chem. Soc. Japan **2**. 48; C. **1927**. I. 3068.) Um den Einfluß des CH_3 auf die Absorption von *Oxyazoverbb.* näher kennen zu lernen, wurden die *Toluolazokresole* untersucht. — *o-Toluol-*

azo-o-kresol, $(CH_3)^2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)^3(OH)^4$. Neutrale Lsg. hellgelb (A-Form), alkal. Lsg. orangegelb (R-Form). — *m-* u. *p-Toluolazo-o-kresol* weisen fast dieselbe Absorption auf. Vergleicht man die Kurven der neutralen Lsgg. dieser Verbb. mit der des p-Oxyazobenzols (1. Mitt.), so zeigt sich eine starke hyperchrome Wrkg. der CH_3-Gruppen. Dagegen fallen die Kurven mit der des Benzolazo-o-kresols (noch nicht mitgeteilt) fast zusammen, d. h. die Wrkg. des zweiten CH_3 ist fast null. — *o-Toluolazo-m-kresol*, $(CH_3)^2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)^2(OH)^4$. Neutrale Lsg. gelb, alkal. Lsg. tiefer. Die Kurve der neutralen Lsg. fällt wieder mit der des Benzolazo-m-kresols (noch nicht mitgeteilt) zusammen. — *m-* u. *p-Toluolazo-m-kresol* absorbieren in neutraler Lsg. fast ebenso. Im ganzen weichen die Kurven dieser 3 Verbb. von denen der obigen 3 Isomeren nur wenig ab. Daraus folgt, daß der Einfluß der Stellung der CH_3-Gruppen in beiden Ringen nur gering ist. — *o-Toluolazo-p-kresol*, $(CH_3)^2C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)^5(OH)^2$. Wegen des OH in o zur Azogruppe treten hier 2 Bänder auf. Ein Vergleich mit Benzolazo-p-kresol (1. Mitt.) läßt wieder eine nur geringe bathochrome u. hyperchrome Wrkg. des CH_3 im Toluolring erkennen. — *m-* u. *p-Toluolazo-p-kresol* absorbieren sehr ähnlich. Die neutralen Lsgg. dieser 3 Verbb. sind wieder gelb, die alkal. orangefarbig. (Bull. chem. Soc. Japan **2**. 229—36. Tokio, Techn. Hochsch.) LB.

Antonin Majrich, *Beitrag zur Herstellung von Trinitroresorcin und einiger seiner Salze.* Vf. prüft die verschiedenen Darst.-Methoden des Trinitroresorcins aus Resorcin von W. FRIEDRICH, MERZ-ZETTER u. ESCALES u. beschreibt die besten Präparationsbedingungen. Sie liefern 95% des theoret. Wertes. Ferner stellt Vf. folgende bisher unbekannten Salze der *Styphninsäure* dar: $Hg_2C_6HO_8N_3 \cdot 9\,H_2O$, hellorange Nädelchen; durch Einwirken von $Hg(NO_3)_2$ auf das Ammonsalz der Styphninsäure entsteht $Hg(C_6H_2O_8N_3)_2 \cdot 18\,H_2O$, gelbe Nädelchen; durch Kochen von HgO mit wss. Lsg. von Styphninsäure entsteht $Hg(C_6H_2O_8N_3)_2 \cdot 5\,H_2O$, filzige, seidenglänzende Krystalldrusen; $CdC_6HO_8N_3 \cdot 25\,H_2O$ große, trikline gelbe Nädelchen; $ZnC_6HO_8N_3 \cdot 18\,H_2O$ gelbe Schuppen; $FeC_6HO_8N_3 \cdot 20\,H_2O$ olivgrüne Täfelchen; $NiC_6HO_8N_3 \cdot 20\,H_2O$ grüne dreieckige Täfelchen; $MgC_6HO_8N_3 \cdot 4\,H_2O$ feine orange Kryställchen. Die Reihenfolge der Salze, in welcher sie sich beim Erhitzen zersetzen, ist: Hg, Cd, Zn, Fe, Ni, Mg. (Chemický Obzor. **2**. 225—27. Prag, tschech. techn. Hochsch.) TOMASCHEK.

Hans Lindemann und **Kou-Tschi Tschang**, *Zur Kenntnis der Oxim-N-äther.* Veranlaßt durch die Mitt. von KUHN u. ALBRECHT (S. 1009) über die Konst. der aci-Nitroverbb., haben Vff. die Frage zu klären versucht, ob den *Oxim-N-äthern* die ältere Formel I. oder die Nitronformel II. zukommt. Für II. scheinen die spektrochem. Unterss. von v. AUWERS u. OTTENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**. 446; C. **1924**. I. 2351) zu sprechen, doch sind dieselben nicht entscheidend, da man über das opt. Verh. des Dreiringes in I. nichts sicheres weiß. Wenn I. richtig wäre, so müßten sich diese Äther mittels opt.-akt. Säuren in opt. Antipoden zerlegen lassen. Der zuerst herangezogene *Anisaldoxim-N-methyläther* erwies sich als ungeeignet, da die Tartrate wegen zu leicht erfolgender Spaltung in Anisaldehyd u. N-Methylhydroxylamin nicht dargestellt werden konnten. Auch ein d-Bromcamphersulfonat ist nicht erhältlich. Dagegen sind dieselben Salze des *p-Dimethylaminobenzaldoxim-N-methyläthers* glatt zugänglich. Ihre polarimetr. Unters. war nicht möglich, da sie von W. schnell hydrolysiert werden u. sonst wl. sind. Mit wss. NH_4OH liefern sie sämtlich den o p t.-i n a k t. Äther zurück. Auch dieser Befund spricht für Formel II., obwohl daraus noch keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden sollen. — Anschließend wurden die Literaturangaben über die stereoisomeren *Anisaldoxim-O-methyläther* nachgeprüft u. die *β-Form* rein erhalten. Beide Formen unterscheiden sich deutlich durch ihre Konstanten, sind also heterospektr., in Übereinstimmung mit v. AUWERS u. OTTENS (l. c.)

I. 

II. 

V e r s u c h e. *N-Methylhydroxylamintartrat*, $C_5H_{11}O_7N$. 1. Aus Anisaldoxim-N-methyläther u. Weinsäure in W. oder A. 2. Aus N-Methylhydroxylaminhydrochlorid in verd. NaOH u. Weinsäure. Prismen aus W., F. 235°. — *p-Dimethylaminobenzaldoxim-N-methyläther-hydrochlorid*, $C_{10}H_{15}ON_2Cl$. Lsg. von Aldehyd u. N-Methylhydroxylaminhydrochlorid nach 20 Min. mit A. versetzen. Gelbe Krystalle aus Chlf., F. 86°. — *Freier Äther*, $C_{10}H_{14}ON_2 + H_2O$. Aus vorigem mit wss. NH_4OH. Blättchen aus W. oder Bzl., F. 110°. — *d-Tartrat*, $C_{24}H_{34}O_8N_4$. Darst. in h. CH_3OH. Blaßgelbe Krystalle aus A., F. 163°. — *l-Tartrat*, $C_{24}H_{34}O_8N_4$, F. 166°. — *d-Bromcamphersulfonat*, $C_{20}H_{29}O_5N_2BrS$, aus viel Aceton, F. 164°. — Nach BECKMANN (LIEBIGS Ann. **365**. 201 [1909]) sollen aus Aldehyden u. NH_2OH, HCl in konz. alkoh. Lsg. sofort *β*-Oxime

entstehen. Wie Vff. am Anisaldehyd festgestellt haben, trifft dies nicht zu. Erst bildet sich die α-Form, welche erst bei längerem Erhitzen der Rk.-Mischung in die β-Form übergeht. — *α-Anisaldoxim-O-methyläther*, $C_9H_{11}O_2N$. Aus dem α-Oxim, CH_3J u. Ag_2O in CH_3OH (Raumtemp., 24 Stdn.). Aus Bzn., F. 43°, Kp.$_{15}$ 129°, $D.^{64,2}_4$ 1,0690, $n^{64,2}_\alpha = 1,53\,561$, $EM_\alpha = +2,21$, $EM_\beta - M_\alpha = +0,93$. — *β-Anisaldoxim-O-methyläther*, $C_9H_{11}O_2N$. Ebenso aus dem β-Oxim, aber bei unter 10°. Aus Bzn., F. 36°, Kp.$_{15}$ 129°, $D.^{64,3}_4$ 1,0745, $n^{64,3}_\alpha = 1,53\,378$, $EM_\alpha = +1,83$, $EM_\beta - M_\alpha = +0,78$. Wird durch HCl in voriges umgelagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1725—29. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Herbert Henry Hodgson und **Herbert Greensmith Beard**, *Die Darstellung von 2,5-Dioxybenzaldehyd (Gentisinaldehyd)*. Man läßt in eine Lsg. von m-Oxybenzaldehyd u. NaOH in W. unter starkem Rühren gleichzeitig wss. Lsgg. von Kaliumpersulfat u. NaOH eintropfen. Nach 36 Stdn. wird aufgearbeitet. Etwa die Hälfte des m-Oxybenzaldehyds bleibt unverändert; außerdem erhält man große Mengen einer braunen, amorphen Substanz von Aldehydnatur. *2,5-Dioxybenzaldehyd*. Aus Bzl. hellgelbe, benzolhaltige Nadeln, verwittert bei gewöhnlicher Temp. rasch u. bildet dann gelbe Nadeln, F. 98—99°. In wss. Lsg. mit $FeCl_3$ grün, mit NaOH rot. Verss. zur Darst. aus 2-Nitro-5-oxybenzaldehyd durch Red., Diazotieren u. Verkochen waren erfolglos. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{11}O_4N_3$. Ziegelrote Nadeln aus Eg., F. 256 bis 257° (Zers.). — *2,5-Dibenzoyloxybenzaldehyd*, $C_{21}H_{14}O_5$. Nadeln aus A., F. 106 bis 107°. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{27}H_{19}O_6N_3$. Orange Nadeln aus Eg., F. 272°. — *2,5-Dimethoxybenzaldehyd*. Mit Dimethylsulfat u. NaOH. Nadeln aus A., F. 51°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}O_4N_3$. Rote Nadeln aus Eg., F. 216°. — Daneben *5-Methoxysalicylaldehyd*. Vanillinartig riechendes Öl, mit $FeCl_3$ blauschwarz, mit NaOH hellgelb; *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}O_4N_3$, hellorange Nadeln aus Eg., F. 206°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2339—40. Huddersfield, Techn. Coll.) OSTERTAG.

J. Houben und **Walter Fischer**, *Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenolätherketimiden und -ketonen*. II. *Synthesen mit Anisol, o-Bromanisol, Phenetol, o-, m- und p-Kresyläthern, Veratrol und Resorcinäther*. (I. vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 2878; C. **1927**. I. 739.) Die experimentelle Prüfung der Frage, ob im Verlauf der GATTERMANNschen Aldehydsynthese eine Umlagerung von Formiminoarylätherhydrochloriden in Aldimidophenolhydrochloride erfolgt, scheiterte daran, daß sich erstere Hydrochloride bisher in auch nur annähernd reiner Form nicht gewinnen ließen. — Inzwischen haben Vff. die Erweiterung der GATTERMANNschen Synthese auf Nitrile weiter gefördert. α-Naphthol wurde auch mit Trichloracetonitril, Benzonitril u. Benzylcyanid zu den entsprechenden Ketonen kondensiert. Weiterhin gelang es, die Synthese auch auf einkernige Monophenole u. ihre Äther zu übertragen. Im allgemeinen hat sich folgendes ergeben: α-Naphthol reagiert mit den Nitrilen auch schon ohne $ZnCl_2$; letzteres erhöht die Ausbeuten, obwohl die mit den α-Naphtholäthern erhältlichen nicht erreicht werden. Nur $CH_3 \cdot CN$ gibt mit α-Naphthol bessere Ausbeute als mit dessen Äthyläther. Die α-Naphtholäther reagieren ohne $ZnCl_2$ nicht. Verdoppelung der Nitrilmenge erhöht die Ausbeute oft erheblich, wahrscheinlich weil ein Teil des Nitrils Nebenrkk. zum Opfer fällt. Halogen in O zum OR drückt die Ausbeute stark herab. CH_3 in o bewirkt keine, in m geringe, in p starke Störung, jedoch ohne daß im letzteren Falle die Kondensation ganz ausbliebe. Ein zum OR m-ständiges zweites OR begünstigt die Rk. außerordentlich, jedoch konnten 2 Moll. Nitril bisher nicht zur Kondensation gebracht werden. Verhindert wird die Rk. durch OR in p, NO_2 u. Acetamino in o. CO_2H in o reagiert selbst mit dem Nitril, z. B.:

$$RO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H + HN{:}CCl \cdot CCl_3 \xrightarrow{-H_2O} RO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N{:}CCl \cdot CCl_3 \xrightarrow{H_2O} RO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3 .$$

Phenol selbst gibt keine kernsynthet. Prodd., u. da $ZnCl_2 + HCl$ teilweise verseifend auf Phenoläther wirken, so kann die Ketonausbeute dadurch verringert werden. Phenylacetat reagiert nicht. Als Lösungsm. ist nur Ä. brauchbar. Von den Nitrilen wurde $CCl_3 \cdot CN$ bevorzugt, weil dasselbe die besten Ausbeuten gibt u. die betreffenden Ketone durch Alkalien glatt in $CHCl_3$ u. Säuren gespalten werden, welch letztere leicht zu identifizieren sind. Zur Gewinnung der reinen Ketimidhydrochloride arbeitet man, falls angängig, ohne $ZnCl_2$. — Weitere Verss., die Acyliminoarylätherhydrochloride durch Erhitzen in Ketimidophenolhydrochloride umzulagern, haben ergeben, daß *Trichloracetiminophenylätherhydrochlorid* bei trockener Dest. glatt in $CCl_3 \cdot CN$, $C_6H_5 \cdot OH$

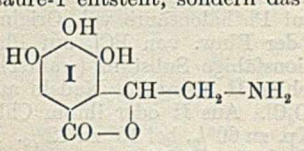
u. *HCl* zerfällt. Beim Erhitzen im Rohr entsteht *trimeres* $CCl_3 \cdot CN$. Bei Zusatz von $ZnCl_2$ erhält man *Phenyltrichloracetat* u. viel Harz, aus diesem mit Alkali Spuren von *p-Oxybenzoesäure*. Es hat sich also etwas Ketimidsalz gebildet, aber nicht etwa durch Umlagerung, sondern durch direkte Substitution, in Übereinstimmung mit Befunden von CHAPMAN (Journ. chem. Soc., London **1926**. 2296; C. **1926**. II. 2906, u. frühere Arbeiten).

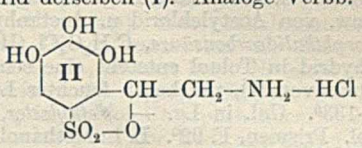
Versuche. Darst. von *Mono-* u. *Trichloracetonitril* wurde verbessert. — *p-Äthoxy-ω-trichloracetophenon*, $CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Gemisch von 6,1 g Phenetol, 8 g (= 1,1 Mol.) $CCl_3 \cdot CN$, 4 ccm absol. Ä. u. 7—10 g $ZnCl_2$ im geschlossenen Gefäß mit HCl sättigen, ohne daß das Einleitungsrohr in die M. taucht, am folgenden Tag die sehr hygroskop. Krystallmasse (wahrscheinlich $ZnCl_2$-Doppelsalz des Ketimidhydrochlorids) mit absol. Ä. waschen, mit W. zerlegen, ausäthern, Prod. mit PAe. auskochen, wobei Trichloracetamid zurückbleibt. Ausbeute 73—76%, bei Verwendung von 2 Moll. Nitril fast 100%. Prismen aus PAe., F. 63—64°, l. außer in W., auch in konz. H_2SO_4. Mit h. 15%ig. NaOH Zerfall in $CHCl_3$ u. *p-Äthoxybenzoesäure*, F. 195°. — *Sulfonsäure*, $C_{10}H_9O_5Cl_3S$. Mit konz. H_2SO_4 bei 80—100°, dann auf Eis u. ausäthern. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 105—111°, sll. in W. (stark sauer), zl. in Ä. Spaltet mit Alkalien leicht $CHCl_3$ ab. — *p-Methoxy-ω-trichloracetophenon*, $C_9H_7O_2Cl_3$. Mit Anisol. Ausbeute ca. 70%. Aus PAe., F. 33—34,5°, sonst wie obiges. Mit NaOH: *Anissäure*, F. 184° (korr.). — *3-Methyl-4-äthoxy-ω-trichloracetophenon*, $C_{11}H_{11}O_2Cl_3$. Mit o-Kresyläthyläther. Ausbeute 79%. Prismen aus PAe., dann CH_3OH, F. 67—68°. Mit NaOH: *3-Methyl-4-äthoxybenzoesäure*, F. 199—200°. — *2-Methyl-4-methoxy-ω-trichloracetophenon*, $C_{10}H_9O_2Cl_3$. Mit m-Kresylmethyläther. Ausbeute ca. 50%. Fl., Kp.$_{0,8}$ 130°. Mit NaOH: *2-Methyl-4-methoxybenzoesäure*, F. 175—176,5°. — *2-Methoxy-5-methyl-ω-trichloracetophenon*. Mit p-Kresylmethyläther. Der PAe.-Extrakt hinterläßt ein Gemisch von festem u. fl. Prod. Letzteres enthält das Keton, Kp.$_{12}$ 150—155°, nicht rein erhalten. Ausbeute ca. 10%. Mit NaOH: *2-Methoxy-5-methylbenzoesäure*, F. 68 bis 70°. Obiges feste Prod. ist *p-Kresoltrichloracetat*, $C_9H_7O_2Cl_3$, aus CH_3OH, F. 67—68°. — *3,4-Dimethoxy-ω-trichloracetophenon*, $C_{10}H_9O_3Cl_3$. Mit Veratrol. Ausbeute 55%. Spieße aus A., F. 101—102°, l. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., wl. in PAe., unl. in W. H_2SO_4-Lsg. gelb. Mit NaOH: *Veratrumsäure*, F. 179—181°. — *2,4-Dimethoxy-ω-trichloracetophenon*, $C_{10}H_9O_3Cl_3$. Aus Resorcindimethyläther u. 2 Moll. Nitril. Ausbeute fast quantitativ. Kp.$_{0,5}$ 153°. Mit NaOH: *2,4-Dimethoxybenzoesäure*, F. 106—108°. — *Hydrochinonmonoäthyläthertrichloracetat*, $C_{10}H_9O_3Cl_3$. Mit Hydrochinondiäthyläther. Kp.$_{0,5}$ ca. 135°, Krystalle aus PAe., F. 49—50°. — Mit NaOH: *Hydrochinonmonoäthyläther*, F. 64—65°. — *3-Brom-4-methoxy-ω-trichloracetophenon*. Mit o-Bromanisol. Ausbeute 5%. Nicht rein isoliert. Mit NaOH: *3-Bromanissäure*, F. 212—214°. — *N-Trichloracetyl-o-methoxybenzamid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$. Mit o-Methoxybenzoesäure. Rohausbeute ca. 80%. Krystalle aus Bzl., F. 184—185°. Mit sd. 0,5-n. H_2SO_4: $CHCl_3$, *o-Methoxybenzamid*, $C_8H_9O_2N$, F. 127—128°, u. *o-Methoxybenzoesäure*, F. 98 bis 100°. Mit w. n. KOH: nur ersteres. — *p-Phenoxy-ω-trichloracetophenon*. Mit Diphenyläther. Ausbeute äußerst gering. Mit NaOH: *p-Phenoxybenzoesäure*, F. 158,5—159,5°. — *p-Äthoxy-ω-chloracetophenon*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Aus Phenetol u. $CH_2Cl \cdot CN$. Ausbeute 8,5%. Krystalle aus CH_3OH, F. 65—66,5°, ll. in CH_3OH, Ä., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in Bzn. Außerdem entsteht reichlich *symm. Dichlordiacetamid*, F. 194°. — *p-Äthoxy-ω-bromacetophenon*. Mit $CH_2Br \cdot CN$. Ausbeute 8%. Nach Vakuumdest. Nadeln aus CH_3OH, F. 59—60°. Außerdem entsteht reichlich *symm. Dibromdiacetamid*, $(CH_2Br \cdot CO)_2NH$, Blättchen aus Aceton, Schwärzung bei 190°, F. 195° (Zers.). — *4-Äthoxy-ω-trichlor-1-acetonaphthon*, $CCl_3 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5$. Aus α-Naphthyläthyläther u. $CCl_3 \cdot CN$. Rohausbeute 95%. Blaßgelbe Krystalle aus CH_3OH, dann PAe., F. 74—74,5°, meist l. Mit NaOH: *4-Äthoxy-1-naphthoesäure*, F. 212—213°. — *4-Äthoxy-ω-chlor-1-acetonaphthon*, $C_{14}H_{13}O_2Cl$. Mit $CH_2Cl \cdot CN$. Ausbeute 86%. Nadeln aus A. oder Aceton, F. 132 bis 132,5°, l. in Bzl., Chlf., Aceton, Eg., wl. in A., Ä., unl. in W., Bzn., PAe. H_2SO_4-Lsg. tiefgelb, durch W. unverändert gefällt. — *4-Äthoxy-ω-brom-1-acetonaphthon*, $C_{14}H_{13}O_2Br$. Mit $CH_2Br \cdot CN$. Ausbeute ca. 90%. Das *Ketimidhydrochlorid* ist ein citronengelbes, luftbeständiges Pulver, Zers. gegen 150°, unl. in Ä., Bzl., l. in A., Pyridin, Eg. (hellgelb), aus den Lsgg. mit W. fällbar, dann schnell in das Keton übergehend. Letzteres bildet Prismen aus Aceton, F. 120—121°. — *4-Äthoxy-1-acetonaphthon*. Mit CH_3CN. Ausbeute 2,5%. Kryställchen aus CH_3OH, F. 77—79°. — *4-Oxy-ω-trichlor-1-acetonaphthon*, $C_{12}H_7O_2Cl_3$. Aus α-Naphthol u. $CCl_3 \cdot CN$. Arbeitet man ohne $ZnCl_2$ u. gibt nach ca. 15 Min. Ä. zu, so erhält man 15—20% *Ketimidhydrochlorid*, orange-

bis zinnoberrotes Krystallpulver, eingeschm. haltbar, an der Luft zu honiggelben Harztröpfchen zerfließend, l. in A., Eg. (gelb), etwas l. in Aceton, Chlf., fast farblos l. in Pyridin. In der äth. Mutterlauge befindet sich das Iminoätherhydrochlorid, ist aber nicht rein zu erhalten. Mit $ZnCl_2$ Ausbeute an Keton über 50%. Es wird mit Bzn. aus dem Rohprod. extrahiert. Krystalle aus Bzl., F. 100—101°, fast farblos l. in OH-freien Medien u. Eg., gelb l. in OH-haltigen Medien, stark gelb l. in Pyridin, unl. in W., PAe. H_2SO_4-Lsg. tiefgelb. Lsg. in verd. Lauge gelb, schnell verblassend. Haltbarer sind verd. ammoniakal. Lsgg., welche auch bei starker Verd. (0,001%) durch einen Tropfen NaOH gelb gefärbt werden. Mit NaOH: *4-Oxy-1-naphthoesäure*, F. 183 bis 184°, bei Eintauchen in h. Bad 186—187° (Zers.). — *4-Oxy-1-benzonaphthon.* Mit $C_6H_5 \cdot CN$. Ohne $ZnCl_2$ erhält man nur ca. 3% *Ketimidhydrochlorid*, $C_{17}H_{14}ONCl$, eigelbe Krystalle, unl. in Ä., Aceton, Chlf., Eg., Bzl., l. in k. W., daraus mit starker HCl fällbar, w. Pyridin (tiefgelb), verd. Essigsäure (gelb). H_2SO_4-Lsg. tiefgelb, mit W. gelber Nd. Lsg. in verd. Lauge gelb, mit starker Lauge orangebrauner Nd. Mit $ZnCl_2$ Ausbeute an Ketimidhydrochlorid ca. 20%, beim Erhitzen der mit HCl gesätt. M. in Druckflasche auf 60° (4—5 Stdn.) 39%. Keton, aus CH_3OH, F. 164—165°. — *4-Oxynaphthyl-(1)-benzylketon*, $C_{18}H_{14}O_2$. Mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. Rohausbeute ca. 40%. Krystalle aus A., dann CH_3OH, F. 185—187°. H_2SO_4-Lsg. citronengelb. Lsgg. in NaOH u. h. Soda hellgelb. — *Trichloracetimino-β-naphthyläther hydrochlorid*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CCl_3) : NH$, HCl. Aus β-Naphthol, $CCl_3 \cdot CN$ u. HCl-Gas in Ä. Weißer Nd. Lsg. in k. W. liefert bei sofortigem Ausäthern *β-Naphthyltrichloracetat*, $C_{12}H_7O_2Cl_3$, Krystalle, F. 86—87°, l. in PAe. — *2-Oxynaphthylphenylketon.* Aus β-Naphthol u. $C_6H_5 \cdot CN$ wie üblich, nach Sättigung mit HCl in Druckflasche 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Bei der Dampfdest. des Rohprod. ging reichlich Benzoesäureäthylester über. Ausbeute nur 4%. Blaßgelbe Kryställchen aus CH_3OH, F. 141°. Die Stellung des Benzoyls konnte nicht ermittelt werden, ist am ehesten 3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1759—78. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst.) LINDENBAUM.

A. Angeletti, *Über einige wahrscheinliche Kombinationen der Acetylsalicylsäure mit Produkten pharmazeutischer Anwendung.* (*Kryoskopische Versuche.*) (Vgl. S. 1571.) Vf. untersucht die Verbb. *Acetanilid-Aspirin* u. *Phenacetin-Aspirin* (Aspiphenin) in essigsaurer Lsg., sowie *Aspirin-Pyramidon* in Acetophenonlsg. auf kryoskop. Wege. Die Mol.-Gew.-Beststt. ergeben, daß in der Lsg. neben Molekülen der beiden Komponenten Komplexmoleküle beider Verbb. existieren. Verss., die genannten Verbb. durch Schmelze zu erhalten, sind nur bis zu einem Gehalt von 16% Aspirin erfolgreich. Auch Konzz. von über 35% Aspirin liefern gelbe, viscose Fll., die nicht erstarren. (Annali Chim. appl. **17**. 313—20. Turin.) BENCKISER.

O. Hinsberg und **Robert Meyer**, *Über die Einwirkung von Aminoacetalen auf Phenole.* II. Mitt. (I. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**. 852; C. **1923**. I. 1498). Weitere Unterss. des Einwirkungsprod. von *Aminoacetal* auf *Gallussäure* ergaben, daß dabei nicht, wie in der I. Mitt. (l. c.) angenommen, 2-[β-Amino-α-oxyäthyl]-3,4,5-trioxybenzoesäure-1 entsteht, sondern das Anhydrid derselben (I). Analoge Verbb. wurden



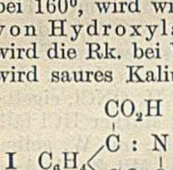


erhalten, wenn man *Methylaminoacetal* mit *Gallussäure*, oder *Aminoacetal* mit *Pyrogallolsulfonsäure* in Rk. bringt. — *Chlorhydrat* des *rac. Lactons des Gallussäureäthanolamins* (*Salvamin* II), $C_9H_{10}O_5NCl$, F. 288°. Fällen mit NH_3 liefert die freie Base (I) in farblosen Krystallen, wl. in W. *Acetylverb.*, $C_{17}H_{17}O_9N$, farblose Nadeln aus A., F. 173—174°. — *Chlorhydrat* des *rac. Gallussäureäthanolmethylaminanhydrids*, $C_{10}H_{12} \cdot O_5NCl$, ll. in W., farblose Nadeln, F. 275—276°; durch Fällen mit NH_3 wurde die freie Base als farbloses Krystallpulver erhalten, wl. in W. *Acetylverb.*, $C_{18}H_{19}O_9N$, Krystalle aus A., F. 172—173°. — *Chlorhydrat* des *rac.* [*2-(β-Amino-α-oxyäthyl)-3,4,5-trioxybenzol sulfonsäure-1*]*-anhydrids*, $C_8H_{10}O_6NSCl + 1^1/_2 H_2O$, schwach gelbliche Kryställchen; freie Base (II) aus dem Chlorhydrat mit NH_3, Krystalle, wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1914—16. Chem. Fabrik vorm. E. SCHERING.) HILLGER.

A. Cornillot, *Einführung in das Studium der Tautomerie in der Reihe der Phthalonsäure und Phthalidcarbonsäure.* II—III. (I. vgl. S. 236.) Zur Darst. von *Phthalonsäure* oxydiert man Tetralin mit $KMnO_4$. Einzelheiten vgl. Original. Man erhält das *Hydrat*

(F. 37°); führt in das *Anhydrid* über u. läßt dieses an der Luft liegen. Krystalle aus Essigester durch Bzl., F. 148—149°. Ist gegen Helianthin einbas., gegen Thymolblau u. Phenolphthalein zweibas. Über Dissoziationsverhältnisse der Phthalonsäure u. ihre Erklärung vgl. Original.

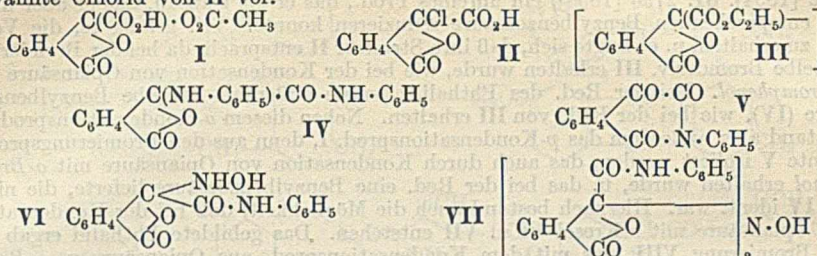
Phthalonsäuresemicarbazon, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Nadeln, unl. außer in W., anscheinend unter Übergang in Carbaminophthalazoncarbonsäure; schm. bei 160°, wird wieder fest u. verändert sich bis 250° nicht weiter. — Bei der Einw. von Hydroxylamin gelangte Vf. zu anderen Ergebnissen als Graebe u. Trumpy; wird die Rk. bei Wasserbadtemp. ausgeführt, so entweicht CO_2; aus dem Rk.-Gemisch wird saures Kaliumphthalat u. das von Graebe u. Trumpy beschriebene Oxim I erhalten; Phthalimid wurde nie beobachtet. Der Rk.-Verlauf ist dementsprechend anders zu deuten. I geht in alkal. Lsg. in *Phthalaminsäure* über. — *Oxim* I, $C_9H_5O_4N$. Nadeln aus A. beim Verdunsten; zers. sich beim Erwärmen, bei 220° augenblicklich. In Lsgg. von organ. Säuren beständig; in alkal. Lsg. erfolgt Aufspaltung unter Bldg. von Salzen des n. Phthalonsäureoxims; die Lsg. in $NaHCO_3$-Lsg. ist orangerot u. hinterläßt beim Eindunsten unbeständige kirschrote Schüppchen, beim längeren Stehen der alkal. Lsgg. Bldg. von Phthalaminsäure. — Aus Hydroxylamin u. Phthalonsäure in Eg. bei 100° entsteht außer dem Oxim I eine *Verb.* $C_{22}H_{14}O_7N_4$ oder $C_{22}H_{16}O_7N_4$, Nadeln aus Eg. hat keinen F., sublimiert gegen 250° anscheinend unzers. — *Oximhydrat*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(NHOH) \cdot CO_2H$. Aus Phthalonsäure u. NH_2OH in mit Soda neutralisierter Lsg., schwer isolierbar, Nadeln; geht mit Essigsäure in das *Acetat*, $C_{11}H_{13}O_8N$ (Krystalle, aus Essigester durch Chlf., sll. in W., A., Aceton, weniger in Äthylacetat, Eg., unl. in KW-stoffen, Chlf.), welches im Vakuum über H_2SO_4 in *Verb.* $C_{11}H_{11}O_7N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(NHOH)(O_2C \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (zers. sich beim plötzlichen Erwärmen auf 120°). $C_{11}H_{13}O_8N$ u. $C_{11}H_{11}O_7N$ zers. sich beim Erhitzen unter Bldg. von *Phthalimid*. — Beim Behandeln des Oximhydrats mit Eg. entsteht *o-Cyanbenzoesäure*. — Theoret. über den Verlauf der Rkk. mit Hydroxylamin ist im Original nachzulesen. (Ann. Chim. [10] 7. 275—313.) Ostertag.



A. Cornillot, *Einführung in das Studium der Tautomerie in der Reihe der Phthalonsäure und Phthalidcarbonsäure.* IV.—VIII. (II.—III. vgl. vorst. Ref.) *Phthalonsäureanhydrid*, $C_9H_4O_4$. Aus Phthalonsäure mit Acetylchlorid. Spieße. F. 190—191° (Zers.). Im Vakuum gegen 170° ohne Zers. sublimierbar. Swl. in Bzl., Ä., Essigester, Chlf., sll. in Ketonen u. Phenol. — *Diacetoxyhomophthalsäureanhydrid*, $C_{13}H_{10}O_7$. Aus Phthalonsäureanhydrid u. Acetanhydrid in der Wärme. Krystalle. Ll. in Essigester, unl. in Bzl., Ä. Zers. sich bei ca. 240°. Bei 170° unter 2 mm sublimiert Phthalonsäureanhydrid. — *Acetoxyphthalidcarbonsäure*, $C_{11}H_8O_6$ (I). Aus Phthalonsäureanhydrid u. Eg. (F. 16,5°) auf dem Wasserbad. Kurze Nadeln aus Eg. + Acetanhydrid. Zers. sich bei 180° rasch; unter 3 mm bei 140° sublimiert Phthalonsäureanhydrid bei 190° teilweise unzers. sublimierbar. Unl. in Bzl., Ä., Essigester; Eg. l. bei 100° 15 Gew.-%. W. zers. in Phthalonsäure u. Essigsäure; A. gibt Essigester. *Äthylester*, F. 110° (aus Bzl.). Theoret. über Einw. von Acetylchlorid u. Acetanhydrid auf Phthalonsäure vgl. Original.

Chlorphthalidcarbonsäure, $C_9H_5O_4Cl$ (II). Bei der Einw. von PCl_5 auf Phthalonsäureanhydrid in Toluol entsteht eine sehr reaktionsfähige Substanz (wahrscheinlich das Chlorid von II), welche an feuchter Luft rasch in II übergeht. Nadeln aus Bzl., F. 131—133°. Unl. in Lg. — *Methylester*, $C_{10}H_7O_4Cl$. Aus II oder ihrem Chlorid u. Methanol. Prismen, F. 92°. L. in Methanol beim Kp. zu 60%, bei 10° zu 12%. Laugen verwandeln in Phthalonsäure. — *Äthylester*, $C_{11}H_9O_4Cl$. F. 48° (aus wss. A.); $Kp._5$ 164° (ohne Zers.), $Kp._{30}$ gegen 190° unter starker Zers. — *Chlorphthalidcarbonsäureanilid*, $C_{15}H_{10}O_3NCl$. Aus dem Chlorid von II u. Anilin in Bzl. Täfelchen aus wss. A., F. 137,5°. Sll. in Bzl., unl. in W. — *Phenylphthalidcarbonsäurecarbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{14}O_4$. Aus dem Äthylester von II u. Bzl. mit $AlCl_3$, neben Benzhydrol-o-carbonsäure u. Phenylphthalid. Krystalle, F. 70°. Mit wss.-alkoh. KOH entstehen *Phenylphthalid*, $C_{14}H_{10}O_2$, F. 115°, u. *Benzhydrol-o-carbonsäure*, Nadeln, zers. sich von 50°. — Der entsprechende *Methylester* ist zähfl., $Kp._9$ 275° (Zers.). — Bei der Einw. von CH_3ZnJ auf den Äthylester von II entstehen 2 *Bisphthalidcarbonsäurediäthylester*, $C_{22}H_{18}O_8$ (III); der höherschm. (*A.*) bildet Tafeln oder Prismen, F. 188°, wl., der niedrigerschm. (*B.*) bildet Prismen, F. 158°, leichter l. *A* wird als Racemform, *B* als Mesoform angesehen. Nimmt man statt CH_3ZnJ C_2H_5ZnJ, so erhält man ausschließlich *B*. Bei der Einw. von Alkali liefern beide Phthalonsäure u. Phthalidcarbonsäure. — Bei der Einw. von Thionylchlorid auf *Phthalonsäure* gehen $^2/_3$ in *Phthalonsäureanhydrid* über, der Rest bildet

ein Prod., welches mit A. *Chlorphthalidcarbonsäureester* liefert; demnach liegt das oben erwähnte Chlorid von II vor.



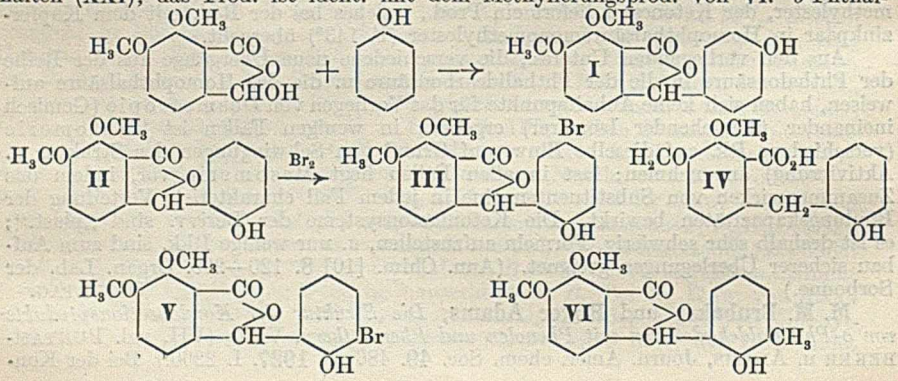
Phenylaminophthalidcarbonsäureanilid (*Phthalonsäuredianilid*), $C_{21}H_{16}O_3N_2$ (IV). Aus Phthalonsäureanhydrid oder aus dem Anilid von II u. Anilin auf dem Wasserbad. Tafeln aus A., F. 217—218° (von PERKIN u. KURODA mit F. 206—208° beschrieben). Reagiert nicht mit Acetanhydrid. Besitzt schwach saure Eigg. Verseifungsverss. vgl. Original. — *Phenylharnstoff*, $C_{28}H_{21}O_4N_3$. Aus IV u. Phenylisocyanat in Toluol. Krystalle aus Toluol, F. 203,5°. — *Phthalonanilsäure*, $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Man feuchtet Phthalonsäureanhydrid mit Bzl. an u. verreibt mit Anilin. Stark lichtbrechende Tafeln aus A., F. 180°. Unl. in W. u. KW-stoffen, l. in Eg. Bei der Einw. von Anilin in sd. absol. A. entsteht *Phthalonsäuredianilid* (F. 217°) u. ein kolloidales Prod. Thionylchlorid liefert *Chlorphthalidcarbonsäureanilid* (F. 137°) u. *N-Phenylphthalonimid*, $C_{15}H_9O_3N$ (V), Nadeln, F. 218,5°, swl. in A. — *α-Hydroxylaminophthalidcarbonsäureanilid*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$ (VI). Aus Phthalonanilsäure (im Original irrtümlich Phthalonsäure. D. Ref.), in sd. A. mit Hydroxylamin. — HCl u. K_2CO_3 in W. Nadeln. Schm. unscharf in der Nähe von 180°. Hat nur schwache saure Eigg. Daneben entsteht ein in Aceton sll. Prod., F. 168°, vielleicht VII. Bei längerer Einw. von Hydroxylamin auf überschüssige Phthalonanilsäure wird kein VI, sondern VII u. *N-Phenylphthalimid* (F. 203°) erhalten. — Bei der Einw. von Semicarbazid auf Phthalonanilsäure entstehen *Semicarbazidophthalidcarbonsäureanilid* (Krystalle mit 1 H_2O, F. gegen 180° [Zers.]) u. *Phthalonanilsäuresemicarbazon* (?) (Krystalle mit 1 CH_3CO_2H, F. 250° [Zers.]).

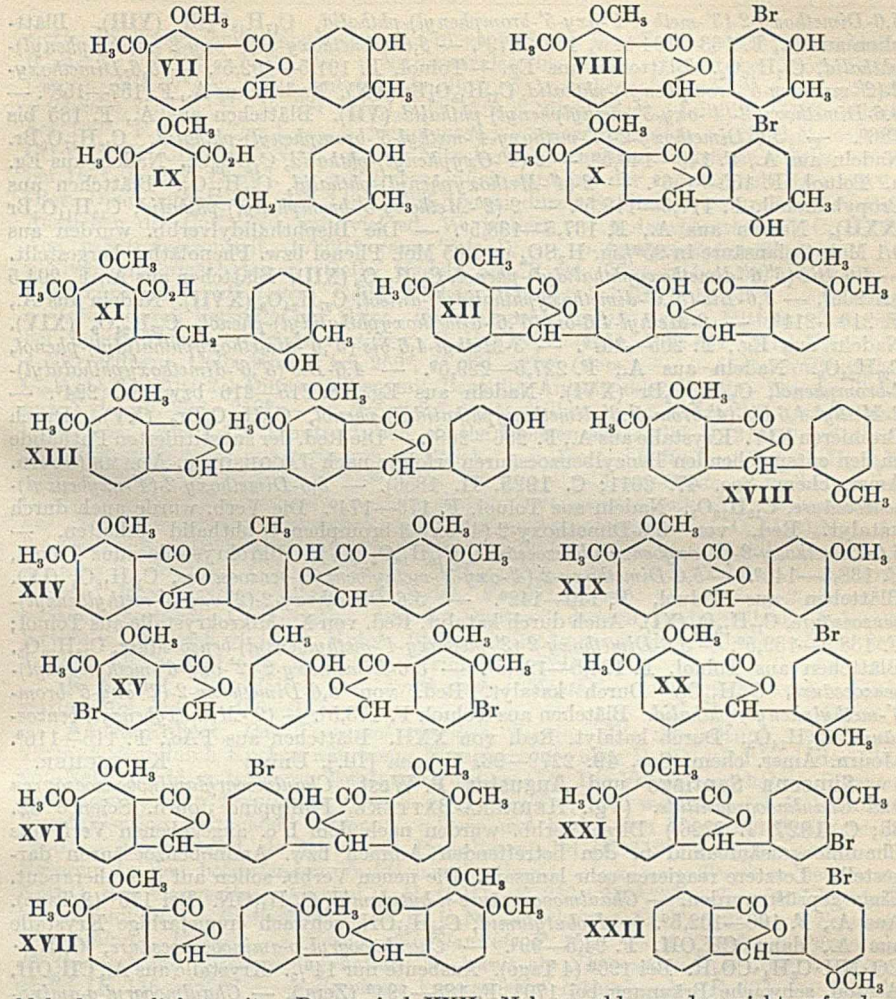
Phthalonsäuremonomethylester, $C_{10}H_8O_5$. Aus Phthalonsäureanhydrid u. Methanol, im Vakuum über H_2SO_4 frei von Methanol erhalten. Krystalle aus Bzl., F. 94°. *Semicarbazon*. Nadeln, F. gegen 200° (Zers.). — Neben dem Semicarbazon entsteht *Phthalazoncarbonsäuremethylester*, F. 207°, Bldg. auch aus dem Semicarbazid u. methylalkoh. HCl. *Acetoxyphthalidcarbonsäuremethylester*. Aus Phthalonsäuremonomethylester u. Acetanhydrid, F. 112° (aus Bzl.). — *Chlorphthalidcarbonsäuremethylester* entsteht aus Phthalonsäuremonomethylester u. $SOCl_2$ oder PCl_5. — *Methoxyphthalidcarbonsäuremethylester* (Lactonform des Phthalonsäuredimethylesters). Aus phthalonsaurem Ag u. CH_3J, F. 64°. — *Phthalonsäuredimethylester* (Ketonform). Aus der Lactonform durch Kochen mit CH_3OK in Methanol u. etwas Ä. Fl., erstarrt bei —15° nicht (WEGSCHEIDER u. GLOGAU geben F. 36° an). *Semicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_5N_3$. Nadeln. Zers. gegen 250°. — Der Lactonester gibt mit PCl_5 in Toluol Chlorphthalidcarbonsäuremethylester, der Ketonester liefert ein Prod., welches bei der Red. mit dem Kupferzinkpaar in Homophthalsäuremonomethylester (F. 143°) übergeht.

Aus den vorliegenden Unterss., die verschiedene neue Übergänge aus der Reihe der Phthalonsäure in die der Phthalidcarbonsäure u. die der Homophthalsäure aufweisen, haben sich keine Anhaltspunkte für das Vorliegen von Desmotropie (Gemisch ineinander übergehender Isomerer) ergeben; in wenigen Fällen ist Tautomerie (verschiedene Rk. auf dieselbe Einw. auf Grund von Schwingungen der Struktur u. Aktivierung) anzunehmen; fast in allen Fällen liegt Mesomerie vor, indem das Zusammenwirken von Substituenten eine in jedem Fall charakterist. Verteilung der Bindungskapazitäten bewirkt. Die Ketonlactonsysteme der Derivv. sind „plast."; es ist deshalb sehr schwierig, Formeln aufzustellen, u. nur wenige Rkk. sind zum Aufbau sicherer Überlegungen geeignet. (Ann. Chim. [10] **8**. 120—205. Organ. Lab. der Sorbonne.) OSTERTAG.

M. M. Brubaker und **Roger Adams**, *Die Struktur der Kondensationsprodukte von o-Phthalaldehydsäuren mit Phenolen und Phenoläthern.* VIII. (VII. vgl. PUNTAMBEKER u. ADAMS, Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 486; C. **1927**. I. 2200.) Bei der Kon-

densation von *Opiansäure* mit *Phenol* erhielt BISTRZYCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2632 [1894]. **31**. 2790 [1898]) ein unreines Prod., das er als I ansah, das er aber nicht zur entsprechenden Benzylbenzoesäure reduzieren konnte. Vff. gelang es, die Verb. rein zu erhalten, u. es zeigte sich, daß ihre Struktur II entsprach, da bei der Bromierung dasselbe Bromderiv. III erhalten wurde, wie bei der Kondensation von Opiansäure mit *p-Bromphenol*. Bei der Red. des Phthalids wurde außerdem dieselbe Benzylbenzoesäure (IV), wie bei der Red. von III erhalten. Neben diesem *o*-Kondensationsprod. II entstand aber außerdem das *p*-Kondensationsprod. I, denn aus den Bromierungsprodd. konnte V isoliert werden, das auch durch Kondensation von Opiansäure mit *o-Bromphenol* erhalten wurde, u. das bei der Red. eine Benzylbenzoesäure lieferte, die nicht mit IV ident. war. Hiernach bestand auch die Möglichkeit, daß bei der Kondensation von Opiansäure mit *o*-Kresol VI u. VII entstehen. Das gebildete Phthalid ergab bei der Bromierung VIII, das mit dem Kondensationsprod. aus Opiansäure u. *o-Brom-o-kresol* ident. war. VIII liefert bei der Red. IX. Wird Opiansäure mit *p-Brom-o-kresol* kondensiert, so entsteht X, das bei der Red. XI liefert; dieses ist von dem Prod. verschieden, das aus dem Bromierungsprod. des Phthalids von Opiansäure u. o-Kresol erhalten wurde. Die Isolierung der Isomeren wurde aber nicht durchgeführt. Es ergibt sich aus den Verss. mit Phenol u. *o*-Kresol, daß beide Isomere entstehen, wenn die *o*- u. *p*-Stellungen zum Hydroxyl des Phenols unbesetzt sind. Eine *o*-Kondensation wird eintreten, wenn die p-Stellung zum Hydroxyl besetzt ist u. eine *p*-Kondensation, wenn beide *o*-Stellungen zum Hydroxyl besetzt sind. Ist nur eine *o*-Stellung besetzt, so wird wahrscheinlich die Hauptkondensation in *p*-Stellung zum Hydroxyl eintreten. Bei der Kondensation mit *o*-Bromphenol u. *-anisol* war die Ausbeute an p-Kondensationsprodd. prakt. quantitativ. Mit *o*-Kresol war dies nicht der Fall. Wird Opiansäure mit *p*-Brom-m-kresol kondensiert, so entstehen 2 Prodd. Bei manchen Kondensationen von Opiansäure mit Phenol u. Phenolderivv. werden hochschm. Nebenprodd. erhalten, die sich als Bisphthalidylverbb. erwiesen u. die aus 2 Moll. Opiansäure mit 1 Mol. Phenol entstanden sind. Für diese Verbb. käme Konst. XII oder XIII in Betracht. Im Falle des *o*-Kresol konnte die Konst. XIV bewiesen werden. Diese Verb. konnte beim Erhitzen mit Brom in XV übergeführt werden, welche Verb. auch aus *Bromopiansäure* u. *o*-Kresol erhalten wurde. Dies schließt für die *o*-Kresolverb. XIII aus. Die Bisphthalidylverb. aus Opiansäure u. Phenol (XII) hat eine *o*-Stellung zum Hydroxyl im Phenolkern frei u. konnte es beim Bromieren in der Kälte XVI erhalten werden, die mit dem Kondensationsprod. von Opiansäure mit *o*-Bromphenol ident. ist. Methylierung von XII gab XVII, das auch aus Opiansäure u. *Anisol* erhalten werden konnte. Opiansäure u. *o*-Phthalaldehydsäure kondensieren sich auch mit Phenoläthern. Bei der Kondensation von Opiansäure mit Anisol ist es aber schwer, reines Phthalid zu erhalten, da immer beträchtliche Mengen der Bisphthalidylverb. entstehen, was mit der schwereren Löslichkeit des Anisols in der 73%ig. H_2SO_4 zusammenhängen mag, die als Kondensationsm. verwendet wurde, so daß immer ein Überschuß an Opiansäure in der Lsg. zugegen ist. Es konnte aber gezeigt werden, daß beide Isomere XVIII u. XIX entstehen. Wird das Kondensationsprod. bromiert, so könnte XX isoliert werden, das mit dem Kondensationsprod. aus Opiansäure u. p-Bromanisol ident. ist. Quantitative Ausbeuten wurden bei der Kondensation von Opiansäure mit *o*-Bromanisol erhalten (XXI); das Prod. ist ident. mit dem Methylierungsprod. von VI. *o*-Phthal-





aldehydsäure liefert mit *p*-Bromanisol **XXII**; Nebenprodd. wurden nicht gefunden. Verss. die reinen *o*-Phthalide durch katalyt. Red. der entsprechenden Hlg.-Verbb. zu erhalten, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse, da immer 2—5 Moll. H aufgenommen wurden. Aus den Rk.-Prodd. konnten in einigen Fällen die Hlg.-freien Benzylbenzoesäuren isoliert werden. Daneben scheint eine Hydrierung des aromat. Kerns stattzufinden.

V e r s u c h e. Die Phthalide wurden durch Mischen äquimol. Mengen von Opiansäure bzw. *o*-Phthalaldehydsäure u. Phenol bzw. Phenoläthern mit k. H_2SO_4 gewonnen. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxyphenyl)-phthalid*, $C_{16}H_{14}O_5$ (**II**). Blättchen aus Eg., F. 177—178°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'methoxyphenyl)-phthalid*, $C_{17}H_{16}O_5$ (**XVIII**). Durch Methylieren vorst. Verb. Prismen aus PAe. + A., F. 103—104°. Liefert bei der Bromierung **XX**. — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-methoxyphenyl)-phthalid*, $C_{17}H_{16}O_5$ (**XIX**). Blättchen aus *n*-Butyläther, F. 93—95°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-bromphenyl)-phthalid*, $C_{16}H_{13}O_5Br$ (**III**). Durch Bromieren von **II** in Eg. — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-oxy-3'-bromphenyl)-phthalid*, $C_{16}H_{13}O_5Br$, Blättchen aus A. u. Eg., F. 207—208°. — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-methoxy-3'-bromphenyl)-phthalid*, $C_{17}H_{15}O_5Br$ (**XXI**). Durch Methylieren vorst. Verb. Blättchen aus A., F. 136,5—137 bzw. 141°. — *o-Brom-o-kresol*. Durch Bromieren des Ba-Salz von *o-Kresol-p-sulfonsäure* u. Abspalten der Sulfonsäuregruppe. Kp.$_7$ 71—73°. —

5,6-Dimethoxy-2-(3'-methyl-4'-oxy-5'-bromphenyl)-phthalid, $C_{17}H_{15}O_5Br$ (VIII). Blättchen aus A., F. 163—164 bzw. 178—179°. — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-oxy-2'-methylphenyl)-phthalid*, $C_{17}H_{16}O_5$. Blättchen aus Eg. + Toluol, F. 191,5—192,5°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-5'-bromphenyl)-phthalid*, $C_{17}H_{15}O_5Br$ (XX). Nadeln aus A., F. 157—158°. — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-oxy-3'-methylphenyl)-phthalid* (VII). Blättchen aus A., F. 185 bis 186°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-4'-methyl-5'-bromphenyl)-phthalid*, $C_{18}H_{17}O_5Br$. Nadeln aus A., F. 140—140,5°. — *2-(4'-Oxyphenyl)-phthalid*, $C_{14}H_{10}O_3$. Nadeln aus Eg. u. Toluol, F. 155—156°. — *2-(4'-Methoxyphenyl)-phthalid*, $C_{15}H_{12}O_3$. Blättchen aus Propylalkohol, F. 117,5—118,5°. — *2-(2'-Methoxy-5'-bromphenyl)-phthalid*, $C_{15}H_{11}O_3Br$ (XXII). Nadeln aus A., F. 137,5—138,5°. — Die Bisphthalidylverbb. wurden aus 0,1 Mol. Opiansäure in 95%ig. H_2SO_4 u. 0,05 Mol. Phenol bzw. Phenoläther hergestellt. — *4,6-Bis-(5',6'-dimethoxyphthalidyl)-phenol*, $C_{26}H_{22}O_9$ (XII). Blättchen aus A., F. 204,5 bis 206°. — *4,6-Bis-(5',6'-dimethoxyphthalidyl)-anisol*, $C_{27}H_{24}O_9$ (XVII). Nadeln aus A., F. 210—211°. — *2-Methyl-4,6-bis-(5',6'-dimethoxyphthalidyl)-phenol*, $C_{27}H_{24}O_9$ (XIV). Nadeln aus Eg., F. 205—207°. — *3-Methyl-4,6-bis-(5',6'-dimethoxyphthalidyl)-phenol*, $C_{27}H_{24}O_9$. Nadeln aus A., F. 227,5—229,5°. — *4,6-Bis-(5',6'-dimethoxyphthalidyl)-2-bromphenol*, $C_{26}H_{21}O_9Br$ (XVI). Nadeln aus Eg., F. 215—216 bzw. ca. 224°. — *2-Methyl-4,6-bis-(4'-brom-5',6'-dimethoxyphthalidyl)-phenol*, $C_{27}H_{22}O_9Br_2$ (XV). Durch Bromieren XIV. Krystalle aus A., F. 266—268°. — Die Red. der substituierten Phthalide zu den entsprechenden Benzylbenzoesäuren erfolgte nach JACOBSON u. ADAMS (Journ. Amer. chem. Soc. **47**. 2011; C. **1925**. II. 1856). — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-oxybenzyl)-benzoesäure*, $C_{16}H_{16}O_5$. Nadeln aus Toluol, F. 173—174°. Die Verb. wurde auch durch katalyt. Red. von 5,6-Dimethoxy-2-(4'-oxy-3-bromphenyl)-phthalid erhalten. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxybenzyl)-benzoesäure*, $C_{16}H_{16}O_5$ (IV). Mikrokrystalle aus Toluol, F. 138,5—140°. — *5,6-Dimethoxy-2-(4'-oxy-3'-methylbenzyl)-benzoesäure*, $C_{17}H_{18}O_5$ (IX). Blättchen aus Toluol, F. 140—142°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-3'-methylbenzyl)-benzoesäure*, $C_{17}H_{18}O_5$ (XI). Auch durch katalyt. Red. von X. Mikrokrystalle aus Toluol; F. 138,5—139,5°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-methoxy-4'-methylbenzyl)-benzoesäure*, $C_{18}H_{20}O_5$. Blättchen aus Toluol, F. 124,5—126,5°. — *5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-6'-methylbenzyl)-benzoesäure*, $C_{17}H_{18}O_5$. Durch katalyt. Red. von *5,6-Dimethoxy-2-(2'-oxy-5'-brom-6'-methylphenyl)-phthalid*. Blätchen aus Toluol, F. 173,5°. — *(2'-Methoxybenzyl)-benzoesäure*, $C_{15}H_{14}O_3$. Durch katalyt. Red. von XXII. Blättchen aus PAe., F. 115—116°. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2279—96. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Simeona Santiago und **Augustus P. West**, *Chaulmoogrylaminobenzoesäuren und Chaulmoograanilide*. (Vgl. HERRERA-BATTEKE, Philippine Journ. Science **32**. 35; C. **1927**. I. 2726.) Diese Verbb. wurden nach dem l. c. angegebenen Verf. aus Chaulmoograsäureamid u. den betreffenden Aminen bzw. Aminobenzoesäuren dargestellt. Letztere reagieren sehr langsam. Die neuen Verbb. sollen auf ihre therapeut. Eigg. geprüft werden. — *Chaulmoograsäure-n-butylamid*, $C_{22}H_{41}ON$. Bei 170° (2 Tage). Aus A., F. 100—102,5°. — *Isobutylamid*, $C_{22}H_{41}ON$, schwach cremefarbige Krystalle aus A., dann CH_3OH, F. 94,5—99°. — *Chaulmoogryl-p-aminobenzoesäure*, $C_{17}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Bei 190° (4 Tage). Ausbeute nur 14%. Krystalle aus A., CH_3OH, Aceton, schwache Bräunung bei 179°, F. 188—194° (Zers.). — *Chaulmoogryl-o-aminobenzoesäure*, $C_{25}H_{37}O_3N$. Ausbeute ca. 33%. Cremefarbige Krystalle aus A., F. 80 bis 100° (Zers.). (Philippine Journ. Science **33**. 265—69. Manila, Univ.) LINDENBAUM.

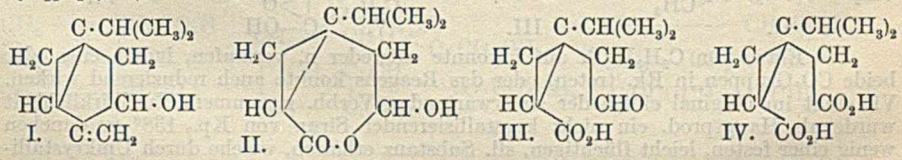
Hugh Bryan Nisbet, *Die Reduktion von Nitroverbindungen durch aromatische Ketonalkohole*. I. *Einige p-Azoxyverbindungen. Benzoin* u. seine Analogen reduzieren FEHLINGsche Lsg., Vf. hat gefunden, daß auch Nitrogruppen sich durch Benzoin, Anisoin u. Furoin reduzieren lassen; hierbei entstehen Azoxyverbb. u. Benzil, bzw. Anisil oder Furil. Die Methode ist in manchen Fällen bequemer als die bisherigen Verff. zur Darst. von Azoxykörpern. — *2,4,4'-Trinitrostilben*, $C_{14}H_9O_6N_3$. Aus 2,4-Dinitrotoluol u. p-Nitrobenzaldehyd mit Piperidin u. etwas Bzl. Dunkelorange Nadeln aus Eg., F. 234—235°. — *2,4-Dinitro-3',4'-methylendioxystilben*, $C_{15}H_{10}O_6N_2$. Analog mit Piperonal. Orangerote Krystalle, F. 178—180°. — *2,4,6-Trinitro-4'-methoxystilben*, $C_{15}H_{11}O_7N_3$. Aus 2,4,6-Trinitrotoluol u. Anisaldehyd. Braune Nadeln, F. 167—168°. — *2,4-Dinitro-4'-dimethylaminostilben*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$. Aus 2,4-Dinitrotoluol u. p-Dimethylaminobenzaldehyd. Schwarze Tafeln, F. 181°. $2\,C_{16}H_{15}O_4N_3 + H_2PtCl_6$. Gelbbraune Nadeln, F. 211°. — Zur Darst. der Azoxyverbb. löst man die Nitroverb. in möglichst wenig sd. A., fügt etwas weniger als die berechnete Menge Ketonalkohol (im folgenden Benzoin, wenn nichts anderes erwähnt) u. einige Tropfen 6%ig. alkoh. Na-Äthylat oder -methylatlsg. zu. Der nach kurzer Kurzeit ausfallende Nd. von Azoxyverb. wird aus Xylol krystalli-

siert. Die Verbb. sind meist swl. außer in sd. Xylol u. Pyridin. — *p-Azoxybenzalanilin*, $(C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_4)_2N_2O$. Aus p-Nitrobenzalanilin. Gelb. Sintert bei 185°; F. 226° (Zers.). Mit 27%ig. HNO_3 entsteht Anilin u. p-Azoxybenzaldehyd. — *p-Azoxybenzal-p-toluidin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4)_2N_2O$. Aus p-Nitrobenzal-p-toluidin. Gelb. Sintert bei 189°, F. 217° (Zers.). — *p-Azoxybenzal-p-aminoacetophenon*, $C_{30}H_{24}O_3N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4)_2N_2O$. Aus p-Nitrobenzal-p-aminoacetophenon. Gelb, sintert bei 187°, F. 217° (Zers.). — *p-Nitrobenzonitril* wird bei der Darst. nach SANDMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1492 [1885]) statt durch Sublimation durch mehrmaliges Ausziehen des CuCN-Nd. mit viel sd. W. isoliert. — *p-Azoxybenzonitril*, $C_{14}H_8ON_4$. Aus p-Nitrobenzonitril, F. 221° (aus Toluol). — *p-Azoxyzimtsäureäthylester*. Aus p-Nitrozimtsäureäthylester. Gelbe Nadeln aus Xylol. Sintert bei 140°, F. 240°. — *p-Azoxyzimtsäuremethylester*. Gelbe Nadeln. Sintert bei 220°, F. 246°. — *p-Azoxyzimtsäure* durch Verseifen der Ester. Gelb, amorph, unl. in organ. Mitteln. Zers. sich bei hoher Temp. — *p-Azoxystilben*, $C_{22}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4)_2N_2O$. Aus 4-Nitrostilben. Gelb, sintert bei 259°, F. 271—272° (Zers.). — *p-Azoxy-2-nitrostilben*, $C_{28}H_{20}O_5N_4$. Aus 2,4-Dinitrostilben mit Benzoin, Anisoin oder Furoin. Orange Tafeln aus Xylol, F. 208—210°. — p-Azoxy-2,3-dinitrostilben. — *p-Azoxy-2,3'-dinitrostilben*, $C_{28}H_{18}O_9N_6$. Aus 2,4,3'-Trinitrostilben. Gelbe Flocken aus Xylol, F. 212°. — *p-Azoxy-2,4'-dinitrostilben* war nur in Spuren erhältlich. — *p-Azoxy-2,6-dinitrostilben*, $C_{28}H_{18}O_9N_6$. Aus 2,4,6-Trinitrostilben, F. 270° (aus Eg.). — *p-Azoxy-2-nitro-4'-methoxystilben*, $C_{30}H_{24}O_7N_4$. Aus 2,4-Dinitro-4'-methoxystilben. Orangerotes, mikrokrystallines Pulver, aus Xylol, F. 208°. — *p-Azoxy-2-nitro-3',4'-methylendioxystilben*, $C_{30}H_{20}O_9N_4$. Aus 2,4-Dinitro-3',4'-methylendioxystilben. Rot, mikrokrystallin (aus Xylol), F. 230°. — *p-Azoxy-2,6-dinitro-4'-methoxystilben*, $C_{30}H_{22}O_{11}N_6$. Aus 2,4,6-Trinitro-4'-methoxystilben. Bronzefarbige Tafeln aus Xylol, F. 297° (Zers.). — *p-Azoxy-2-nitro-4'-dimethylaminostilben*, $C_{32}H_{30}O_5N_6$. Aus 2,4-Dinitro-4'-dimethylaminostilben. Schwarze Krystalle. Äußerst wl. in sd. Xylol. Bleibt bis 305° unverändert. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2081—86. Edinburg, Heriot-Watt-Coll.) OSTERTAG.

R. Sornet, *Natürliches und synthetisches Menthol.* Übersichtsreferat. (Notiziario chim.-ind. **2**. 433—34.) OHLE.

André Robert, *Das Terpineol aus dem Terpin.* Die Abspaltung von W. aus *Terpinhydrat* durch Kochen mit wenig Phosphorsäure oder H_2SO_4 wird bzgl. der Bldg. von Nebenprodd. u. isomeren Terpineolen untersucht. Die Vorläufe enthalten *Dipenten*, *Terpinolen*, α- u. γ-*Terpinen* u. *Cineol*. α-, β- u. γ-Terpineol werden durch fraktionierte Krystallisation weitgehend getrennt. α-Terpineol bildet den Hauptanteil des techn. Prod. — *Cineol* wird als Verb. mit Pyrroltetrajodid (F. 112°) nachgewiesen u. mit Resorcin in den betreffenden Fraktionen bestimmt. — α- u. γ-*Terpinen* liefern mit $KMnO_4$ den vierwertigen Alkohol $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 236—237°. — α-*Terpineol* krystallisiert monoklin. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{23}O_2N$. Nadeln aus A., F. 112°. — α-*Terpenylnitrosochlorid*, F. 103°. — *Terpineolnitrolanilid*, F. 155°. — β-*Terpineol* wurde nur als Gemisch mit α-Terpineol erhalten; Nachweis als *Nitrosochlorid* (F. 103°) u. *Nitrolanilid* (F. 146—147°). — γ-*Terpineol* krystallisiert orthorhomb., F. 67°. — Bei der Einw. von Acetanhydrid auf reines α-Terpineol wird mehr Acetat erhalten als aus techn. Terpineol. — *Formiat des α-Terpineols*, Bldg. mit Essigameisensäureanhydrid, $Kp._{20}$ 115°. (Bull. Inst. Pin **1927**. 153—56. 177—82.) OSTERTAG.

Torsten Hasselström, *Beitrag zur Kenntnis der Spaltung der aus dem semicyclisch ungesättigten bicyclischen System gewonnenen Ozonide. Über die Ozonisation des Sabinols.* (Vorl. Mitt.) Das verwendete *Sabinol* (I.) zeigte $Kp._5$ 80—80,5°, $Kp._{758}$ 208 bis 209°, $D.^{20}_4$ 0,9380, $n_D^{20} = 1,48560$, $[\alpha]_D^{20} = +8° 12'$. Die Ozonisierung wurde in Eg. ausgeführt u. lieferte außer *Formaldehyd* saure u. neutrale Spaltprodd. Erstere (10—12 g aus 20 g I.) bestanden aus: 1. Hauptsächlich α-*Tanacetogendicarbonsäure*, $C_9H_{14}O_4$ (IV.), aus W., F. 140—141°. 2. α-*Tanacetogendicarbonsäurehalbaldehyd* (III.),

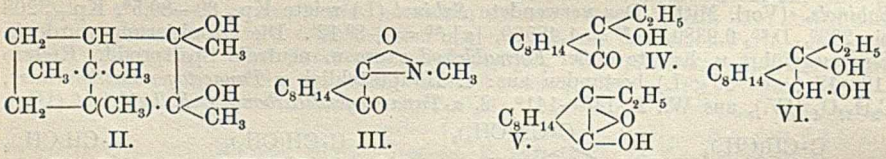


ölig; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; gibt ein in W. l., nicht rein erhaltenes Semicarbazon; wird von alkal. $KMnO_4$ zu IV. oxydiert. Die neutralen Spaltprodd. bestanden

hauptsächlich aus einem campholidartigen Prod. (wahrscheinlich II.), Kp.$_{18}$ 145—155°, welches von alkoh. KOH zu III. hydrolysiert wird. Ein α-Oxysabinaketon konnte unter den Spaltprodd. bisher nicht aufgefunden werden. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **29**. Nr. 5. 3—10. [KOMPPA-Festschrift]. Sep.) LINDENBAUM.

John Augustus Goodson, *δ,d-Bornylsemicarbazid und δ-d-Neobornylsemicarbazid.* (Vgl. S. 562.) Vf. hat versucht, die in der Überschrift genannten Semicarbazide zur Auflösung racem. Ketone in die opt.-akt. Komponenten zu verwenden, jedoch ohne Erfolg. — *Aceton-δ-d-bornylsemicarbazon*, $C_{14}H_{25}ON_3$, aus d-Bornylamin u. Acetonsemicarbazon bei 175°; aus A. Nadeln vom F. 141—148° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +25,5°$ (A.; $c = 2,04$). Zu seiner Darst. muß man wasserfreies d-Bornylamin verwenden, da mit dem wasserhaltigen Amin beträchtliche Mengen von Di-d-Bornylharnstoff entstehen. — *δ-d-Bornylsemicarbazidhydrochlorid*, $C_{11}H_{22}ON_3Cl \cdot 2\,H_2O$, aus vorst. Verb. mit 10%ig. HCl 1½ Stde. bei 100°, aus A. Wasserfrei, F. 190—198° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +2,6°$ (A.; $c = 5$). — *δ-d-Bornylsemicarbazid*, $C_{11}H_{21}ON_3$, aus Chlf. mit PAe. Nadeln vom F. 75°, $[\alpha]_D^{20} = +17,0$ (A.; $c = 5$). Zers. sich allmählich beim Aufbewahren. — *i-Pulegon-δ-d-bornylsemicarbazon*, $C_{21}H_{35}ON_3$, aus A. dicke rhomb. Platten vom F. 224 bis 226° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +9,2°$ (Chlf., $c = 5,04$). — *4-Methylcyclohexanon-δ-d-bornylsemicarbazon*, $C_{18}H_{31}ON_3$, sechseckige Platten vom F. 154° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +27,2°$ (A.; $c = 4,898$). — *3-Methylcyclohexanon-δ-d-bornylsemicarbazon*, $C_{18}H_{31}ON_3$, aus inaktiv. 3-Methylcyclohexanon, F. 172—177° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +27,4°$ (A.; $c = 4,85$). — *d-3-Methylcyclohexanon-δ-d-bornylsemicarbazon*, F. 173—179° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +7,4°$ (A.; $c = 4,726$). — *Aceton-δ-d-neobornylsemicarbazon* dargestellt wie das Isomere bei 190°, aus A. Nadeln vom F. 175—179° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -92,1°$ (A.; $c = 2,008$). — *δ-d-Neobornylsemicarbazidhydrochlorid*, krystallisiert mit $1\,H_2O$. F. wasserfrei 198—202° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -50,8°$ (A.; $c = 4,982$). — *4-Methylcyclohexanon-δ-d-neobornylsemicarbazon*, Nadelrosetten vom F. 151—155° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -91,3°$ (A.; $c = 2,83$). — *3-Methylcyclohexanon-δ-d-neobornylsemicarbazon*, aus inakt. 3-Methylcyclohexanon, F. 157—161° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = -91,2°$ (A.; $c = 4,772$). (Journ. chem. Soc., London **1927**. 1997—2000. Wellcome Chem. Research Lab.) OHLE.

John Palmén, *Über Campherchinon, dessen Darstellung und einige daraus hergestellte Verbindungen.* Das aus *Campherchinon* (I) u. CH_3MgJ leicht erhältliche ditertiäre Glykol *2,3-Dimethyl-2,3-dioxycamphan* (II.) spaltet nach früheren Unterss. des Vf. mit H_2SO_4 sehr leicht H_2O ab, aber das durch CH_3-Wanderung zu erwartende n. Prod. der Pinakolinumlagerung, Dimethylcampher, wird dabei nicht erhalten, sondern ungesätt., offenbar monocycl. Substanzen noch unbekannter Natur. Um diese Rk. aufzuklären, wollte Vf. die II. entsprechende Diäthyl-, Diphenyl- u. Dibenzylverbb. darstellen. Wegen der hierbei auftretenden Schwierigkeiten wurden zunächst auch von I sich ableitende disekundäre u. sekundär-tertiäre Glykole in Betracht gezogen. — Campherglykol gibt nach MANASSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3823 [1902]) mit sd. verd. H_2SO_4 ein Pinakolingemisch, in dem sich auch Campher befindet. Wird dies Gemisch mit k. konz. H_2SO_4 behandelt, so läßt sich das so erhaltene Pinakolin glatt in ein *Semicarbazon* $C_{11}H_{19}ON_3$ von F. 208° überführen. Ob ein einheitliches Prod. vorliegt, konnte noch nicht festgestellt werden. — Zur evtl. Gewinnung von sekundär-tertiären Glykolen hat Vf. zunächst Isonitrosocampher mit $(CH_3)_2SO_4$ methyliert. Außer dem n. O-Äther (F. 107°) entsteht auch fl. gelber *N-Äther* (III). Läßt man auf diesen CH_3MgJ einwirken, so wird das CO infolge ster. Behinderung nicht angegriffen. Wie sich der O-Äther verhält, wurde noch nicht festgestellt.

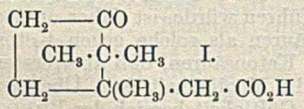


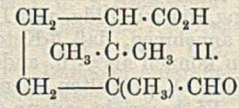
II. III. IV. V. VI.

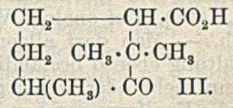
Die Einw. von C_2H_5MgBr auf I konnte entweder n. verlaufen, indem eine oder beide CO-Gruppen in Rk. treten, oder das Reagens konnte auch reduzierend wirken. Vf. stellt im Original einige der zu erwartenden Verbb. zusammen. In Wirklichkeit wurde als Hauptprod. ein nicht krystallisierender Sirup von Kp.$_7$ 138° u. daneben wenig einer festen, leicht flüchtigen, sll. Substanz erhalten, welche durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden konnte. Sie schm. bei ca. 60°, jedoch ist die Schmelze erst über 120° ganz klar. Den Analysen nach könnte sie eines der stereoisomeren *Campher-*

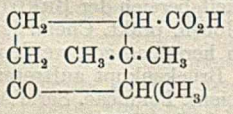
glykole oder *Oxycampher* sein, d. h. das C_2H_5MgBr hat hier nur reduzierend gewirkt. — Obiges sirupöse Prod. liefert mit k. konz. H_2SO_4 unter H_2O-Verlust ein *Pinakolin* u. dieses ein *Semicarbazon* mit 18% N, Blättchen, F. 213—214°. Daraus folgt, daß I ein C_2H_5 aufgenommen hat. Das Pinakolin stammt also entweder vom *Äthyloxycampher* (IV. oder V.) oder vom *Äthylcampherglykol* (VI.) her. Letzteres ist wahrscheinlicher, denn erstens stimmt die Mol.-Refr. des Pinakolins (53,18) zu der gesätt. Formel $C_{12}H_{20}O$ (53,23), u. zweitens werden Oxycampher u. seine Derivv. von konz. H_2SO_4 entweder nicht angegriffen oder verharzt. Das rohe Pinakolin ist allerdings nicht indifferent gegen Br u. Ozon, scheint also auch einen ungesätt. Anteil zu enthalten. — Mit C_6H_5MgBr in sd. Bzl. liefert I außer Diphenyl eine Substanz von F. 78 bis 80° u. der Rohformel $C_{16}H_{20}O_2$, in welcher Vf. *Phenyloxycampher* (analog IV. oder V.) vermutet. Dieselbe bildet kein Semicarbazon oder Oxim u. wird von k. konz. H_2SO_4 teils verharzt, teils nicht angegriffen oder nur sulfoniert. — Mit Benzyl-MgBr (großer Überschuß, nach Entfernung des Ä. 6 Stdn. auf Wasserbad erhitzen) reagiert I in ähnlicher Weise, jedoch bildet sich noch mehr Dibenzyl. Das gewünschte Rk.-Prod. ist ein gelbliches Öl von Kp.$_7$ 185—195°, dessen Analysen ziemlich gut auf die Formel $C_{17}H_{22}O_2$ eines *Benzyloxycamphers* stimmen. Es bildet kein Semicarbazon u. wird von konz. H_2SO_4 nicht angegriffen. — Die Verss. lehren also, daß CH_3MgJ das einzige Grignardreagens ist, welches mit beiden CO in I zu reagieren vermag. Zweifellos wirkt das 1-ständige CH_3 ster. hindernd auf das benachbarte CO. — Darst. von I: 100 g Campher in 200 ccm Bzn. lösen, unter Rühren 2 Moll. NH_2Na (mit 100 ccm Bzn. gemischt) zugeben, nach Abkühlen 80 ccm Amylnitrit im gleichen Vol. Bzn. eintropfen, nach Beendigung der NH_3-Entw. auf Eis gießen, wss. Schicht ausäthern, mit 25%ig. Essigsäure Isonitrosocampher fällen, diesen in Gemisch gleicher Voll. konz. HCl u. 40%ig. Formalin lösen. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **29**. Nr. 9. 3—22. [KOMPPA-Festschrift]. Sep.) LINDENBAUM.

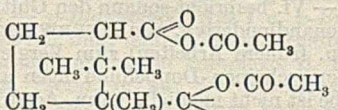
Maria Bredt-Savelsberg, Karl Zaunbrecher und **Luise Knieke**, *Über die Manassesche Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Campherchinon.* Der durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Campherchinon entstehenden *Ketonsäure* $C_{10}H_{16}O_3$ haben MANASSE u. SAMUEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3829 [1902]) Formel I. erteilt. Vff. haben zunächst versucht, die Säure mit der isomeren Campheraldehydsäure (II.) in Beziehung zu bringen. Verss., letztere mit konz. H_2SO_4 in die Ketonsäure umzulagern, hatten keinen Erfolg. Es ist jedoch wohl möglich, daß II. „in statu nascendi" umwandlungsfähiger ist als im isolierten Zustand, u. zwar dürfte diese Umwandlung — analog ähnlichen Fällen — darin bestehen, daß durch Aufnahme des CO der Aldehydgruppe in den Fünfring dieser zum Sechsring erweitert wird. Auf diese Weise kann die Ketonsäure III. oder IV. entstehen. Vff. haben sich für IV. entschieden, weil auch ihre Verss. für die δ-Stellung von CO u. CO_2H sprechen. GIBSON u. SIMONSEN (Journ. chem. Soc., London **127**. 1294; C. **1925**. II. 920) haben durch Oxydation der Ketonsäure die bekannte Säure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ erhalten u. daraufhin Formel III. angenommen. Dieses Oxydationsprod. kann aber auch aus IV. entstehen. Den Beweis für IV. haben Vff. dadurch erbracht, daß sie die Ester der Säure in *Benzylidenderivv.* übergeführt haben (Gruppe $CH_2 \cdot CO$). Übrigens haben neuerdings BHAGVAT u. SIMONSEN (Journ. chem. Soc., London **1927**. 77; C. **1927**. I. 1956) IV. ebenfalls als richtig erkannt. — IV. stellt, wie besonders die Mol.-Refr. des Äthylesters zeigt, die reine Ketoform dar. Die Bldg. des Acetats der Enolform (VI.) aus Campherchinon (SIMONSEN u. RAO, l. c.) erklären Vff. mittels der Zwischenphase V. — Einige weitere Derivv. von IV. werden beschrieben.

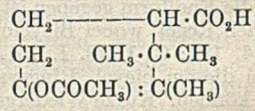

I.


II.


III.


IV.


V.

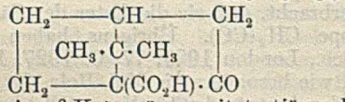

VI.

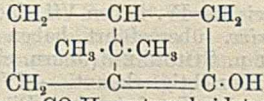
Versuche. *2,2,3-Trimethylcyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)*, $C_{10}H_{16}O_3 + H_2O$ (IV.), F. 67—68°. Wasserfrei durch Trocknen der äth. Lsg. über $MgSO_4$ u. Vakuum-

dest. Kp.$_3$ 150°, langsam erstarrend. Keine $FeCl_3$-Rk. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$, Zers. bei 220°, l. in Soda. — *Methylester*. Aus wasserfreier Säure u. sd. CH_3OH + HCl-Gas, in Soda gießen. Aus CH_3OH, F. 81—83°. Öliger Ester tritt nicht auf. Keine $FeCl_3$-Rk. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}O_3N_3$, Zers. bei 233°. — *5-Benzylidenderiv.*, $C_{18}H_{22}O_3$. Mit Benzaldehyd u. $NaOC_2H_5$ in sd. absol. Ä. (7 Stdn.), Nd. mit Ä. extrahieren. Dickes Öl, Kp.$_{1,75}$ 180°. — *Äthylester von IV.*, $C_{12}H_{20}O_3$, Kp.$_3$ 115—117°, D.$^{11,3}_4$ 1,0382, $n_D^{11,3}$ = 1,46858, EM = —0,21, $[\alpha]_D^{18,4}$ = +38,52°. Keine $FeCl_3$-Rk. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{23}O_3N_3$, aus CH_3OH u. W., Zers. bei 208°. Ist ein Gemisch von Blättchen, Zers. bei 216,4°, u. tiefer schm. Nadeln. — *5-Benzylidenderiv.*, $C_{19}H_{24}O_3$, Kp.$_{0,3}$ 150—155°. — *Dibromketonsäure* $C_{10}H_{14}O_3Br_2$. Aus IV. u. Br in Chlf. ohne Kühlung. Aus Gemisch von Essigester mit Bzl., Chlf. oder Lg., F. 158—159° (Zers.) im vorerhitzten Bad. Titrierung wegen leichten Übergangs in die folgende Verb. nicht möglich. — *Bromlacton* $C_{10}H_{13}O_3Br$. Durch Bromieren von IV. unter Eiskühlung, öligen Chlf.-Rückstand mit Sodalsg. behandeln, ausäthern. Prismen aus CH_3OH, F. 116—117°. — *Verb.* $C_{10}H_{12}O_3$ (?). Aus vorigem durch längeres Stehen mit Sodalsg. Nadeln, F. 211 bis 212°. — *2,2,3-Trimethylcyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)*. Aus IV. mit Na-Amalgam im CO_2-Strom. Seidige Nadeln mit 1 H_2O aus W., wasserfrei aus Bzl., F. 132—134°. — *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{20}O_4$ + H_2O. Aus vorigem mit Acetanhydrid bei 140—150°. Prod. mit Soda u. Ä. behandeln, Sodalsg. mit Säure fällen. Aus W., F. 85—87°. — Aus der äth. Lsg. erhält man das *Anhydrid des Acetylderiv.*, $[C_9H_{16}(OCOCH_3)\cdot CO]_2O$, Nadeln aus Bzl., F. 115—116°. Wird bei längerer Einw. von w. Alkali zur Oxysäure verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1801—08. Aachen, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

J. Bredt, *Ist die Beständigkeit der Ketopinsäure ein Sonderfall der Bredtschen Regel? Wie verläuft die Ketonspaltung bei β-Ketonsäuren?* Vf. gibt eine Erklärung für das Ausbleiben der CO_2-Abspaltung (Ketonspaltung) bei der *Ketopinsäure* (I.), obwohl dieselbe eine β-Ketonsäure ist. Erfahrungsgemäß spalten Δ^1-ungesätt. Säuren leichter CO_2 ab als gesätt. Säuren. Es ist daher anzunehmen, daß *β-Ketonsäuren* vor oder während der CO_2-Abspaltung in die ungesätt. Enolformen übergehen. Damit steht im Einklang, daß die der Tautomerie nicht unterworfene Dimethylacetessigsäure ziemlich beständig ist. Noch stabiler ist Acetyltrimethylencarbonsäure, $CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Die ungewöhnliche Beständigkeit von I. läßt die Frage entstehen, ob Säuren vom Typus der Dimethylacetessigsäure bei der CO_2-Abspaltung nicht doch in eine ungesätt. Zwischenform übergehen können, u. worin dann der Unterschied zwischen diesen Säuren u. I. besteht. OTT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**. 1350 [1915]) hat gezeigt, daß einerseits die Bldg. des β-Lactonringes durch Alkylierung der ringbildenden C-Atome stark begünstigt wird, andererseits β-Lactone, in denen der dem CO benachbarte C tertiär ist, leicht CO_2 abspalten. In diesem Sinne ergibt sich für die Dimethylacetessigsäure folgendes Schema:

$$CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \longrightarrow CH_3\cdot \underset{HO}{\overset{}{C}}\!\!\underset{O\cdot CO}{\overset{}{}}\!\!-C(CH_3)_2 \longrightarrow CO_2 + CH_3\cdot C(OH):C(CH_3)_2.$$

I. 

II. 

Auch I. ist eine β-Ketonsäure mit tertiär gebundenem CO_2H, unterscheidet sich aber von der Dimethylacetessigsäure darin, daß nach der BREDTschen Regel eine Doppelbindung am „Brückenkopf" nicht auftreten kann (LIEBIGS Ann. **437**. 1; C. **1924**. II. 1690). Der analoge Vorgang, der zur Bldg. von II. führen würde, ist daher unmöglich. — Man darf allgemein annehmen, daß β-Ketonsäuren als solche gegen Ketonspaltung ebenso beständig sein können als γ- u. andere Ketonsäuren, daß aber erstere dann mehr oder weniger leicht CO_2 abspalten, wenn die Möglichkeit zum Übergang in die Enolform gegeben ist. — Vf. bespricht sodann den Gültigkeitsbereich der BREDTschen Regel, wobei Bicyclononandionderivv. von MEERWEIN (Journ. prakt. Chem. [2] **104**. 161; C. **1923**. I. 751, u. frühere Arbeiten) zum Vergleich herangezogen werden. Bei diesem bicycl. Ringsystem scheinen Doppelbindungen am Brückenkopf auftreten zu können. Kurze Wiedergabe ist nicht möglich. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **29**. Nr. 2. 3—20. [KOMPPA-Festschrift]. Sep. Aachen, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Ossian Aschan und **Paul Levy**, *Zur Kenntnis der Pinabietinsäure.* (Mitbearbeitet von **Hanns Brunotte**.) Zur Klärung der Ähnlichkeits- bzw. Identitätsverhältnisse der *Pinabietinsäure* u. der aus amerikan. Kolophonium gewonnenen *Abietinsäure* wurden

die Oxydationsprodd. der Pinabietinsäure näher untersucht. Die Oxydation der Pinabietinsäure wurde mit nicht umkrystallisierter Substanz F. 168—170° (Präparat *A*) bzw. F. 167—169° (Präparat *B*) vorgenommen; Drehungsvermögen: Präparat *A*, $\alpha_D = -0{,}22°$, $[\alpha]_D^{15} = -20{,}77°$, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol F. 173—175°, $\alpha_D = -0{,}28°$, $[\alpha]_D^{15} = -21{,}58°$. Präparat *B*, $\alpha_D = -20°$, $[\alpha]_D^{15} = -19{,}36°$, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol F. 172—174°, $\alpha_D = -20°$, $[\alpha]_D^{15} = -21{,}97°$. Die Oxydation wurde mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. vorgenommen. Die Isolierung der krystallinen Oxydationsprodd. erfolgte nach der von LEVY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 1309; C. **1926**. II. 752) beschriebenen Bariumsalzmethode. Präparat *A* lieferte Krystalle F. 253—254°, korr., Präparat *B* vom F. 250 bis 251°, die als *Tetraoxyabietinsäure*, $C_{20}H_{34}O_6$, identifiziert wurden. Drehungsvermögen: Tetrahydroxysäure aus Pinabietinsäure $\alpha_D = -0{,}316°$, $[\alpha]_D^{15} = -36{,}2°$, Tetraoxysäure aus Natriumabietinat $\alpha_D = -0{,}21°$, $[\alpha]_D^{15} = -42{,}51°$. Bei der Oxydation der Pinabietinsäure mit Salpetersäure bei 110—115° erhielten Vff. *Isophthalsäure*, F. 325°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1923—27. Helsingfors, Univ.; Aachen, Techn. Hochschule.) HILLGER.

C. S. Marvel, F. D. Hager und **D. D. Coffman**, *Der Mechanismus der Reaktion zwischen Lithium-n-butyl und verschiedenen organischen Halogenverbindungen.* n-Butyl-Li-Lsg. in PAe. wurde in einem besonderen App. hergestellt u. nach HAGER u. MARVEL (Journ. Amer. chem. Soc. **48**. 2689; C. **1926**. II. 3033) analysiert. Abgemessene Mengen dieser Lsg. wurden mit Lsgg. oder Suspensionen der Halogenverbb. zur Rk. gebracht. Hierbei wurde in nahezu allen Fällen eine deutliche Färbung beobachtet, die gewöhnlich bei mehrtägigem Stehen verschwand. So entstand bei Verwendung von *β-Bromstyrol* eine tiefrote Farbe, die in Purpur umschlug, um dann allmählich zu verblassen. Als Rk.-Prodd. wurden *1-Phenyl-1-hexen* u. *trans-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien* erhalten. Für den Rk.-Verlauf bestehen folgende Möglichkeiten:

I $C_4H_9— + C_6H_5CH = CH— \longrightarrow C_6H_5CH = CHC_4H_9$
II $2\,C_4H_9— \longrightarrow C_4H_9—C_4H_9$
III $2\,C_6H_5CH = CH— \longrightarrow C_6H_5CH = CH — CH = CHC_6H_5$
IV $2\,C_4H_9— \longrightarrow C_4H_8 + C_4H_{10}$
V $2\,C_6H_5CH = CH— \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}CH + C_6H_5CH{=}CH_2$
VI $C_4H_9— + C_6H_5CH = CH— \longrightarrow C_4H_8 + C_6H_5CH{=}CH_2$
VII $C_4H_9— + C_6H_5CH = CH— \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_5C{\equiv}CH.$

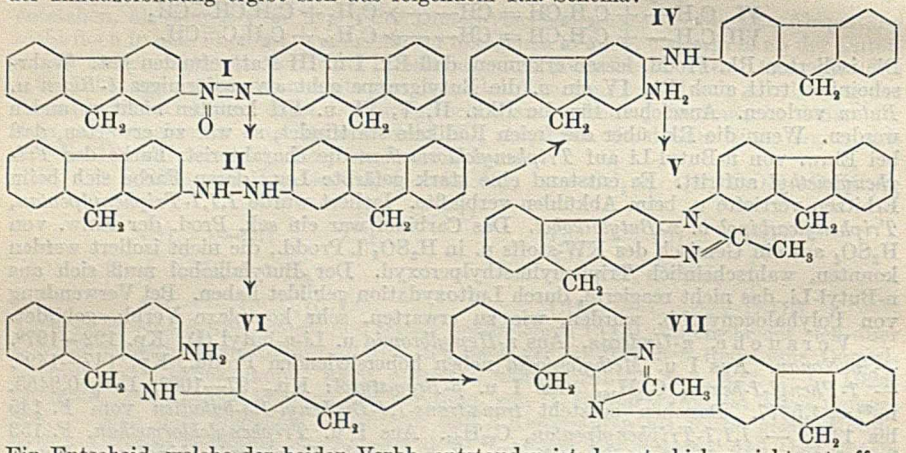
Die isolierten Rk.-Prodd. lassen erkennen, daß Rk. I u. III stattgefunden hat. Wahrscheinlich tritt auch Rk. IV ein u. die Butylgruppe geht als gasförmiges *1-Buten* u. *Butan* verloren. Anzeichen für die Rkk. II, V, VI u. VII konnten nicht gefunden werden. Wenn die Rk. über die freien Radikale stattfindet, so war zu erwarten, daß bei Einw. von n-Butyl-Li auf *Triphenylchlormethan* die charakterist. Farbe des *Triphenylmethyl* auftritt. Es entstand eine stark gefärbte Lsg., deren Farbe sich beim Erhitzen vertiefte u. beim Abkühlen verblaßte. Isoliert wurde *1,1,1-Triphenylpentan*, *Triphenylcarbinol* u. *n-Butylalkohol*. Das Carbinol war ein sek. Prod. der Einw. von H_2SO_4 auf ein Gemisch des KW-stoffs u. in H_2SO_4 l. Prodd., die nicht isoliert werden konnten, wahrscheinlich Triphenylmethylperoxyd. Der Butylalkohol muß sich aus n-Butyl-Li, das nicht reagierte, durch Luftoxydation gebildet haben. Bei Verwendung von Polyhalogenverbb. wurden, wie zu erwarten, sehr komplexe Verbb. gebildet.

Versuche. *n-Undecan.* Aus *n-Heptylbromid* u. Li-*n*-butyl (I). Kp. 192—197°. — *n-Nonan.* Aus I u. *Methylenjodid* neben höhersiedenden Prodd., Kp. 147—149°. — *1-Phenyl-1-hexen*, $C_{12}H_{16}$. Aus I u. *β-Bromstyrol*: $Kp._8$ 97—100°, $D.^{25}_0$ 0,9455, $n_D^{25} = 1{,}5377$. Daneben entsteht *trans-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien* vom F. 145 bis 146°. — *1,1,1-Triphenylpentan*, $C_{23}H_{24}$. Aus I u. *Triphenylchlormethan*, F. 153 bis 154° aus A., $Kp._{0,01}$ 170—180°. Daneben entsteht Triphenylcarbinol u. *n*-Butylalkohol. — *Toluol.* Aus I u. *o-Bromtoluol* in 65% Ausbeute oder aus I u. *m-Bromtoluol* mit 87% Ausbeute. — *p-Butyltoluol.* Aus I u. *p-Bromtoluol*; Kp. 197—200°. — Mit *α-Chlorpyridin* konnten nur unl., teerige Prodd. erhalten werden. Mit *Trimethylenbromid* u. *Tetrachlorkohlenstoff* entstanden komplexe, fl. KW-stoffgemische, mit *o-Dichlorbenzol* schwere teerige Prodd. u. mit *Hexabrombenzol* ein dunkles unl. Pulver. Bei Einw. von I auf *Tetrachloräthylen* trat heftige Explosion ein. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2323—28. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Harald P. Fogelberg, *Über die 2-Methyl-8-isopropyldiphenyl-10,1-dicarbonsäure.* (Vorl. Mitt.) BAMBERGER u. HOOKER (LIEBIGS Ann. **229**. 107 [1885]) haben aus

Retenchinon mit Na-Amalgam eine als „Retendiphensäure" bezeichnete Säure in nicht krystallisiertem Zustande erhalten. Es ist Vf. gelungen, diese *2-Methyl-8-isopropyldiphenyl-10,1-dicarbonsäure* (nach üblicher Bezifferung *3-Methyl-4'-isopropyldiphenyl-2,2'-dicarbonsäure*; d. Ref.) in reiner Form darzustellen. — *Anhydrid*, $C_{18}H_{16}O_3$. Retenchinon in Eg. mit H_2O_2 erhitzen, bis Mischung hellorangefarbig, im Vakuum verdunsten, mit Ä. ausziehen, äth. Lsg. mit Soda ausschütteln, Sodalsg. mit H_2SO_4 ansäuern, ausäthern, sirupöses Prod. mit Acetylchlorid über Nacht stehen lassen. Ausbeute ca. 57%. Prismen aus Acetanhydrid, F. 111—112°, ll. in Ä., Chlf., h. Acetanhydrid, wl. in k., ll. in h. A. unter Bldg. des sauren Esters. — *Säure*, $C_{18}H_{18}O_4$. Aus vorigem in h. A. mit 2-n. KOH, nach Entfernung des A. mit W. u. H_2SO_4 versetzen, ausäthern. Krystallkörnchen aus Ä.-Lg., dann Bzl., F. 188—189,5°, ll. in A., Ä., wl. in W. *Alkalisalze*, *Ca-* u. *Ba-Salz* ll. *Cu-Salz* himmelblau, zwl. *Pb-Salz* swl. *Ag-Salz*, $C_{18}H_{16}O_4Ag_2$, swl., lichtempfindlich. — *Halbamid*, $C_{18}H_{19}O_3N$. Aus dem Anhydrid mit w. konz. NH_4OH. Rhomben aus A., F. 196—197°. — Die sauren u. neutralen Ester wurden bisher nur sirupös erhalten. — Die nach obigen Autoren wiederholte Darst. führte zu denselben Verbb. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **29**. Nr. 4. 3—7. [KOMPPA-Festschrift]. Sep. Helsingfors, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

F. E. Cislak, I. M. Eastman und **J. K. Senior**, *Die Reduktion des 2-Nitrofluorens.* Durch Red. von 2-Nitrofluoren mit Zn u. $CaCl_2$ entsteht *2,2'-Azoxybisfluoren* (I), das bei der Red. mit Zn u. HCl in Phenol *2-Aminofluoren* liefert. Wird die Red. mit Zn u. möglichst wenig Eg. bei Tempp. unterhalb 45° vorgenommen, so bildet sich ein Prod., das nach seinen Eigg. nicht II sein kann. Vff. nehmen an, daß zuerst II entstanden ist, das aber unter der Einw. des Eg. eine Umlagerung erfährt. Die *p*-Semidin-, Benzidin- u. *o,p*-Diphenyloidumlagerung kommen hier nicht in Frage, während die *o-o*-Dyphenyloid- u. *o*-Semidinumlagerung 5 verschiedene Verbb. liefern können, die alle Isomere des *2,2'-Hydrazobisfluorens* sind. Wird das Prod. acetyliert, so entsteht eine Verb., die keinen O, aber 2 C-Atome mehr enthält als das Ausgangsmaterial. Die einzige Erklärung hierfür ist, daß das Deriv. ein C-methyliertes Imidazol darstellt. Ist dies aber der Fall, dann müssen die beiden N-Atome in der nicht acetylierten Verb. in 2 benachbarten Stellungen des einen Phenylrings sitzen. Beide N-Atome müssen als Amin vorliegen, von denen eines primär sein muß. Die Umlagerung mit der Imidazolbildung ergibt sich aus folgendem Rk.-Schema:



Ein Entscheid, welche der beiden Verbb. entstanden ist, konnte bisher nicht getroffen werden. Bei Verss., 2-Nitrofluoren in wss., alkoh. Lsg. mit NH_4-Sulfid zu reduzieren, wurde keine Veränderung beobachtet, obgleich dieses Red.-Mittel gegen 2-Nitrofluorenon sehr wirksam ist. Wird an Stelle von NH_4-Sulfid Na-Methylat in Methanol verwendet, so entsteht ein braunes Prod., das noch nicht völlig untersucht wurde.

Versuche. *2,2'-Azoxybisfluoren*, $C_{26}H_{18}ON_2$ (I). Aus 2-Nitrofluoren (30 g) in 1 l A. u. 10 g $CaCl_2$ in 15 ccm W. durch Red. mit 30 g Zn-Staub bei der Siedetemp. Orangegelbe Blättchen aus Xylol, F. 279° korr. unter Zers. Liefert bei der Red. mit Zn in Phenol + HCl *2-Aminofluoren* vom F. 124°. Wird die Red. mit Zn in Phenol + Eg. vorgenommen, so entsteht IV oder VI in weißen Krystallen aus Xylol vom

F. 257—258° korr. unter Zers., das bei der Einw. von Essigsäureanhydrid V oder VII in Nadeln aus Xylol vom F. 179° korr. liefert. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2318—22. Chicago [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

Hans Eduard Fierz-David, *Die Bildung von 1,2-Dichloranthrachinon und 2,3-Dichloranthrachinon aus o-Dichlorbenzol.* (Vgl. PHILLIPS, Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 473; C. **1927**. I. 1017.) Nach PHILLIPS gibt *3',4'-Dichlor-2-benzoylbenzoesäure* (F. 194,5°, korr.) kein 1,2-Dichloranthrachinon bei der Kondensation mit konz. H_2SO_4. Wie aber der Vf. (E. SENN, Dissertation Zürich, 1923) zeigen konnte, entstehen immer ca. 13% dieses Anthrachinons, die beim Verdünnen der H_2SO_4 in Blättchen vom F. 196,5° korr. auskrystallisieren. Bei der Darst. der 3',4'-Dichlorbenzoylbenzoesäure konnten günstigenfalls 35% erhalten werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2334. Zürich, Organ.-techn. Lab.) KINDSCHER.

M. Phillips, *Die Bildung von 1,2-Dichloranthrachinon und 2,3-Dichloranthrachinon aus o-Dichlorbenzol.* Vf. bestätigt die Angaben von FIERZ-DAVID (vgl. vorst. Ref.), daß bei der Kondensation von *3',4'-Dichlor-2-benzoylbenzoesäure* mit H_2SO_4 1,2-Dichloranthrachinon entsteht. Bei der Darst. der Dichlorbenzoylbenzoesäure erhielt er aber Ausbeuten von 70% u. mehr. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2335.) KIND.

Oscar Lisle Brady und **Richard Frank Goldstein**, *Die Isomerie der Oxime.* XXXI. *Die Furfuraldoxime und 2-Methoxy- und 4-Methoxy-1-naphthaldoxime.* (XXX. vgl. S. 418.) Bekanntlich sind von den isomeren Formen der Benzaldoxime die α-Formen, von den aliphat. Aldoximen die β-Formen die stabilsten, die sich unter n. Bedingungen bilden. Furfuraldoxim nimmt dagegen, wie nunmehr gezeigt wird, eine Mittelstellung ein: das β-Oxim entsteht unter Bedingungen, bei denen sich β-Benzaldoxim nicht bildet, u. ist viel beständiger als dieses. — Die beiden Methoxynaphthaldoxime sind wiederum nur in der α-Form existenzfähig. Bei der Methylierung gibt die 2-Methoxyverb. mehr N- als O-Äther, die 4-Methoxyverb. ungefähr gleiche Beträge an N- u. O-Äther, wodurch sie sich von den α-Benzaldoximen unterscheiden.

Versuche. Darst. von *α-Furfuraldoxim*: 13,5 g Aldehyd werden langsam zu einer k. Lsg. von 14 g NaOH in 15 ccm W. + 12 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 30 ccm W. zugefügt. Nach einer Stde. wird filtriert u. bei —15° unter Rühren ein geringer Überschuß einer eiskalten gesätt. NH_4Cl-Lsg. zugegeben, wobei das Oxim ausfällt. Die Bedingungen müssen genau inne gehalten werden, da sonst untrennbare Gemische der beiden Stereomeren entstehen. F. der reinen α-Form: 75—76°. Schon beim Kochen in Bzl. findet teilweise Umlagerung in β-Form statt. — *Acetyl-α-furfuraldoxim*, $C_7H_7O_3N$, aus dem α-Oxim mit Acetanhydrid bei 30°; aus PAe. Prismen vom F. 34—35°. Bei seiner Verseifung mit w. 2-n. NaOH erhält man fast reines α-Oxim. — *Benzoyl-α-furfuraldoxim*, F. 138—139° liefert bei vorsichtiger Verseifung gleichfalls nur α-Oxim. — *β-Furfuraldoxim* entsteht bei der Einw. von Hydroxylamin auf Furfuraldehyd in verd. essigsäurehaltigen A.; aus 10%ig. A. Krystalle vom F. 91—92°. Bei seiner Acetylierung u. Verseifung des Rk.-Prod. mit 40%ig. KOH entsteht Brenzschleimsäure. — *α-2-Methoxy-1-naphthaldoxim*, $C_{12}H_{11}O_2N$, aus Bzl. Platten vom F. 194—195°. *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{13}O_3N$, aus A. Nadeln vom F. 79—80°. *Hydrochlorid des Oxims* aus seiner Chlf.-Lsg. mit HCl-Gas, glänzendgelbes Pulver vom F. 145—147° (Zers.), aus dem mit NaOH das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden kann. Bei der Methylierung mit CH_3J u. Na-Äthylat entsteht ein Gemisch von N u. O-Äther aus dessen wss. Lsg. mit Ä. der O-Äther, danach mit Chlf. der N-Äther, $C_{13}H_{13}O_2N \cdot H_2O$, als Hydrat erhalten wird. Aus Bzl. Nadeln vom F. 88—89°. Verliert im Vakuum über $CaCl_2$ das W. unter Bldg. dicker Prismen vom F. 118—119°. Beide Formen geben mit sd. Säuren den Ausgangsaldehyd u. N-Methyl-hydroxylamin. — *α-O-Methyl-2-methoxy-1-naphthaldoxim*, $C_{13}H_{13}O_2N$, aus 2-Methoxy-1-naphthaldehyd u. O-Methylhydroxylamin; aus A. kurze Prismen vom F. 65°. — *4-Methoxy-1-naphthaldehyd*, aus 4-Oxy-1-naphthaldehyd mit Dimethylsulfat u. KOH bei 100°. — *α-4-Methoxy-1-naphthaldoxim*, $C_{12}H_{11}O_2N$, aus Bzl. Nadeln vom F. 107—108°. *Hydrochlorid*, gelblichgrünes Pulver vom F. 144—145° (Zers.). *Acetylderiv.*, aus A. Nadeln vom F. 102°. *O-Methyläther*, aus A. + W. Nadeln vom F. 38—39°. *N-Methyläther* aus h. Bzl. gelbe Prismen vom F. 158—159°, die sich im Kontakt mit der Mutterlauge in graue Platten umlagern. Diese graue Modifikation liefert beim Umkrystallisieren oder beim Erhitzen auf 100° die gelbe Form zurück. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 1959—64. London, Univ.) OHLE.

Bror Holmberg, *Zur Kenntnis des Sulfitlaugenlactons.* (Vgl. HOLMBERG u. SJÖBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**. 2389. 2406; C. **1922**. I. 15. 16.) Löst man *Sulfitlaugenlacton* (I) in verd. NaOH, fällt mit Essigsäure, versetzt den gelatinösen Brei

mit 30%ig. H_2O_2 u. erhitzt auf Wasserbad 10 Stdn., so läßt sich etwas *Bernsteinsäure* (als Anhydrid) isolieren. Da diese auch bei der H_2O_2-Oxydation von Vanillin u. Lignin entsteht (ANDERZÉN u. HOLMBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**. 2044; C. **1923**. III. 1401) u. außerdem beim Erhitzen von I deutlicher Vanillingeruch auftritt, so wird durch obigen Vers. die Annahme von Guajacolresten in I gestützt. — Die *β-Form* von I konnte jetzt in etwas reinerer Form gewonnen werden. I wurde in CO_2-at verschiedene Zeiten (2—16 Stdn.) auf 255—260° erhitzt, darauf unter 0,05 mm bei derselben Temp. sublimiert. Die Sublimate zeigten die ursprüngliche Zus., FF. zwischen 205 u. 215°, $[\alpha]_D = +18$—26° in Aceton. Mehrfaches Umkrystallisieren aus Bzl. ergab F. 212—213°, $[\alpha]_D =$ ca. $+31°$ in Aceton. Völlige Reinheit ist wahrscheinlich noch nicht erreicht. Die Sublimate dürften ca. 6% I enthalten. Die β-Form besitzt dieselbe Konfiguration wie das *β-Dimethylsulfitlaugenlacton* (III), denn es läßt sich mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH in dieses überführen. — Erhitzt man *α-Dimethylsulfitlaugenlacton* (II) wie oben, so entsteht ein Gemisch von gleichen Teilen II u. III von unbestimmtem F. u. $[\alpha]_D = -50{,}5°$ in Aceton. — Kocht man reines II oder III kürzere oder längere Zeit mit $NaOC_2H_5$-Lsg., so resultiert ein Gleichgewichtsgemisch beider mit ca. 10% II, welches bei 135 bis 140° sintert, bei ca. 155° schm. u. $[\alpha]_D =$ ca. $-8°$ in Aceton zeigt. Aus demselben läßt sich II entweder durch fraktionierte Lactonisierung — die III entsprechende Oxysäure lactonisiert sich leichter — oder durch öfteres Umkrystallisieren aus A. entfernen. — III besitzt die Eig., nach dem Schmelzen bei 142—143° wieder zu erstarren, um erneut bei 156° zu schm. Es handelt sich um 2 dimorphe Modifikationen, von denen die tiefschm. beim Krystallisieren aus Lsgg. (A., Aceton), die hochschm. beim krystallin. Erstarren der Schmelze entsteht.

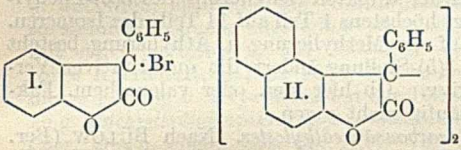
IV. $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot \underset{\underset{CH \cdot O \cdot CH}{\|}}{C} — \underset{\|}{C} \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ V. $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH — CH \cdot CO_2H$ / $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH — CH \cdot CO_2H$

Schließlich wurde noch die Oxydation von II mit alkal. NaOBr-Lsg. (Wasserbad, 3 Stdn.) untersucht. Im Kühler kondensiert sich etwas CBr_4. Schon während des Erhitzens scheidet sich wenig einer Substanz ab, welche auf die Rohformel $C_{20}H_{20}O_5$ stimmt u. als *β,β'-Diveratrylfuran* (IV.) aufgefaßt wird. Sternförmig verwachsene Prismen aus A., F. 182—183°, opt.-inakt. Filtrat mit verd. H_2SO_4 u. etwas Bisulfit gefällt, Prod. in Soda gel., mit Essigsäure angesäuert, Nd. mehrfach aus h. A. + W. umkrystallisiert. Watteähnliche M. von feinen Haaren, F. 193—194°, $[\alpha]_D = +36{,}9°$, $[M]_D = +153{,}7°$ in Aceton. In dieser Säure von der Rohformel $C_{22}H_{24}O_8$ muß — entsprechend den l. c. für die Oxysäuren aufgestellten Formeln — eine *Tetramethoxytruxill-* oder *-truxinsäure* u. zwar wegen der opt. Aktivität eine solche von der Konst. V. vorliegen. Das nach der Titrierung mit Baryt erhaltene *Ba-Salz*, $C_{22}H_{22}O_8Ba$, bildet zu Bällen vereinigte Nadeln, wl. in W. Das essigsaure Filtrat von V. liefert mit H_2SO_4 eine weitere Säure von der Rohformel $C_{20}H_{20}O_8$, in welcher Vf. eine *Diveratroylessigsäure*, $[(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO]_2CH \cdot CO_2H$, annimmt. Schwach bernsteinfarbene Täfelchen aus A. + W., F. 224—225°, opt.-inakt. Gibt mit $FeCl_3$ in A. Gelbrotfärbung. Im schwefelsauren Filtrat dieser Säure wurde schließlich etwas *Oxalsäure* nachgewiesen. — Wenn die Formeln der vorst. beschriebenen Oxydationsprodd., welche mit allem Vorbehalt gegeben werden, richtig sind, so muß I als *1,2-Diguajacoltetramethylen-3-carbinol-4-carbonsäurelacton* aufgefaßt werden, entsprechend der l. c. für die Säure selbst aufgestellten Formel II. Die Diveratroylessigsäure würde ihre Bldg. einer Pinakolinumlagerung während der Bromlaugenoxydation verdanken. — Bei analoger Oxydation von III blieb die Hälfte unangegriffen, es entstand kein Furanderiv., sehr wenig Truxinsäure, aber reichlich Diveratroylessigsäure. Letztere dürfte daher sekundär aus der Truxinsäure entstehen, u. die III entsprechende Truxinsäure wird offenbar am leichtesten angegriffen. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **29**. Nr. 6. 3—16. [KOMPPA-Festschrift]. Sep. Stockholm, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

A. Löwenbein und **Hans Schmidt**, *Radikaldissoziation von arylierten Bernsteinsäurederivaten.* III. *Über 2,2'-Dioxytetraarylbernsteinsäuredilactone.* (II. vgl. LÖWENBEIN u. GAGARIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 2643; C. **1926**. I. 1155.) Ein weiteres gutes Darst.-Verf. für diese Dilactone besteht darin, daß man den teilweise schon bekannten *2-Oxydiarylbromessigsäurelactonen* vom Typus I. Br entzieht, was am besten mittels Cu-Bronze gelingt. Während diese Rk. in der Phenylreihe bei Raumtemp. nur langsam verläuft u. zur völligen Umsetzung Kochen der Lsgg. erforderlich ist, geht sie in der Naphthylreihe sehr leicht, sogar unter Wärmeentw., vor sich. — Besondere Beachtung verdient das Dilacton II. Der Naphthylrest wirkt derartig disso-

ziationsfördernd, daß in manchen Lösungsmm. Dissoziation schon bei Raumtemp. eintritt. Z. B. ist die Bzl.-Lsg. erst bei ca. —10° völlig entfärbt. Die Radikale sind tiefgrün (farbvertiefende Wrkg. des $C_{10}H_7$). In sd. Toluol u. besonders Äthylenbromid ist die Radikalspaltung fast quantitativ. In chem. Hinsicht steht das Radikal den Triarylmethylen insofern näher, als es eine etwas größere Affinität zu O u. den Halogenen (außer J) aufweist. Seine amphotere Natur äußert sich in seiner Verwandtschaft zu H. II. ist grünlich gelb, wohl infolge der stark gelockerten Äthanbindung. Bemerkenswert ist, daß die sd. h., tiefgrüne, offenbar völlig dissoziierte Lsg. in Acetanhydrid bei Einw. konz. wss. HCl tiefgrüne Krystalle von II. ausscheidet, welche ca. 40° höher schm. als das gewöhnliche II. Wahrscheinlich werden dadurch, daß die Krystallisation oberhalb der Assoziationstemp. erzwungen wird, Radikale im Krystallgitter von II. eingelagert u. bilden mit diesem ein festes Solvat. Der höhere F. wird durch die infolge der ungesätt. Natur des Radikals erhöhte Krystallgitterenergie verursacht. Aus der Lsg. der grünen Krystalle in Bzl. fällt PAe. gewöhnliches II. aus. — In einer Tabelle sind die Dissoziationskonstanten (DK.) einiger Dilactone in sd. Toluol u. Äthylenbromid zusammengestellt. Die Absorptionsspektren der Radikale wurden in Äthylenbromid bei 120°, 15 mm Schichtdicke u. Konz. 1 : 100 aufgenommen. — Die Dilactone erhält man auch aus obigen Bromlactonen u. NaJ in Aceton. Zuerst entstehen die Jodlactone (grüne Nadeln), welche schon bei Raumtemp. in J u. Radikal zerfallen. — Vff. haben ferner beobachtet, daß die festen Dilactone, wenn man sie hohem Druck aussetzt, mehr oder weniger stark die Farbe der Radikale annehmen. Auch andere zur Radikaldissoziation fähige Verbb. zeigen diese Eig. Es handelt sich um eine Radikaldissoziation im festen Zustande bei hohem Druck u. Raumtemp. Vielleicht werden einzelne Moll. durch räumliche Annäherung in ihrer Struktur beeinflußt, so daß Radikalzerfall eintritt.

Versuche. *2-Oxydiphenylmethoxyessigsäurelacton*, $C_{15}H_{12}O_3$. Aus I. u. sd. CH_3OH, mit w. W. fällen. Krystalle aus verd. CH_3OH, F. 116°, ll. — *2,2'-Dioxytetraphenylbernsteinsäuredilacton*, $C_{28}H_{18}O_4$. Aus I. u. Cu in sd. Bzl. (4 Stdn.), mit PAe. fällen. Aus Xylol, F. unscharf ab 166° zu blauer Fl., kaum l. in A., Ä., Bzn., ll. in Bzl. u. Homologen, Eg., Äthylenbromid. Radikale blau. Mittlere DK. in Toluol 0,00066, in Äthylenbromid 0,00429. — *3-Phenyl-2-oxocumaranyl-(3)-peroxyd*, $C_{28}H_{18}O_6$. Durch Einleiten von O in die sd. Bzl.-Lsg. des vorigen, mit Ä. verd. Krystalle aus Toluol, F. 212° zu rotbrauner Fl., swl. in Ä., CS_2, Chlf. — *5-Methyl-4'-methoxy-2-oxydiphenylbromessigsäurelacton*, $C_{16}H_{13}O_3Br$. Aus dem bromfreien Lacton mit Br in sd. Bzl. Gelbe Prismen aus Bzl. + PAe., F. 108°. — *5,5'-Dimethyl-4'',4'''-dimethoxy-2,2'-dioxytetraphenylbernsteinsäuredilacton*, $C_{32}H_{26}O_6$. Aus vorigem wie oben. F. 215—220°, sonst wie obiges, besonders ll. in Chlf. Radikale blau. DK. in Toluol 0,00164, in Äthylenbromid 0,00672. — *5-Methyl-3-p-anisyl-2-oxocumaranyl-(3)-peroxyd*, $C_{32}H_{26}O_8$, F. 192° zu rotbrauner Fl. H_2SO_4-Lsg. bläulich, beim Erhitzen blaugrün. — *2,2'-Dioxydi-α-naphthyldiphenylbernsteinsäuredilacton*, $C_{36}H_{22}O_4$ (II.). Aus 2-Oxy-α-naphthylphenylbromessigsäurelacton. Grünlichgelbe Nadelbüschel, F. 148—150° zu grüner, beim Erkalten hellgrüner Schmelze, l. in k. Aceton, h. Dekalin, ll. in Bzl. u. Homologen, Brombzl., Nitrobzl., Äthylenbromid, sll. in Chlf. H_2SO_4-Lsg. blaugrün. Grüne Lsg. in Eg. wird, mit H_2SO_4 gekocht, oder beim Einleiten von HCl gelblich, nach Erkalten rot. Reagiert mit Anilin. DK. in Toluol 0,00 880, in Äthylenbromid 0,03 678. — Das Radikal liefert mit Br in Bzl. glatt obiges *Bromlacton*, mit Phenylhydrazin in h. Toluol *2-Oxy-α-naphthylphenylessigsäurelacton*, mit O in h. Bzl. *3-Phenyl-2-oxobenzocumaranyl-(3)-peroxyd*, $C_{36}H_{22}O_6$, aus Toluol, F. 233°; H_2SO_4-Lsg. violett. — *4'-Methoxy-2-oxy-α-naphthylphenylbromessigsäurelacton*, $C_{19}H_{13}O_3Br$. Aus dem bromfreien Lacton wie oben. Gelbgrüne Tafeln aus Bzl., F. 159°. — *4'-Methoxy-2-oxy-α-naphthylphenylmethoxyessigsäurelacton*, $C_{20}H_{16}O_4$. Aus vorigem mit sd. CH_3OH. Krystalle, F. 125°. — *4'-Methoxy-2-oxy-α-naphthylphenyläthoxyessigsäurelacton*, $C_{21}H_{18}O_4$, F. 106°. — *4'',4'''-Dimethoxy-2,2'-dioxydi-α-naphthyldiphenylbernsteinsäuredilacton*. Aus obigem Bromlacton bei Raumtemp. (3 Stdn). Reinisolierung schwierig. Gelbe Prismen, F. 197—212°. Radikale grün. Hauptprod. bildet braune Nadeln aus Xylol, F. 160°, bromfrei, nicht dissoziierend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1851—61. Berlin, Techn. Hochsch.) Lindenbaum.



Harold Burton und **Charles Stanley Gibson**, *9-Methylcarbazol-3-arsinsäure und ihre Reduktionsprodukte. 3-Amino-9-methylcarbazol* (I), F. 173—174°. *Acetylverb.*, F. 208—209°. — *9-Methylcarbazol-3-azo-β-naphthol*, $C_{23}H_{17}ON_3$. Aus diazotiertem I mit β-Naphthol. Tiefrote Nadeln aus Essigsäure, F. 212° (Zers.). — *9-Methylcarbazol-3-arsinsäure*, $C_{13}H_{12}O_3NAs$. Aus diazotiertem I mit Natriumarsenitlsg. u. $CuSO_4$-NH_3-Lsg. Nadeln aus Eg. Schm. nicht bis 300°. — *9-Methylcarbazol-3-chlorarsin*, $C_{13}H_{10}NCl_2As$. Man sättigt eine Lsg. der Arsinsäure in A. u. konz. HCl unter Zusatz einer Spur Jod mit SO_2. Prismen aus Bzl. + PAe., F. 121—122°. — *9-Methylcarbazol-3-arsenoxyd*, $C_{13}H_{10}ONAs$. Aus dem Chlorarsin in Aceton mit NH_3, F. 182—183° (Zers.), unl. in organ. Mitteln. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 2386 bis 2387. London S. E. 1. Guy's Hospital Med. School.) OSTERTAG.

I $CH_3 \cdot N < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$

Karl v. Auwers und **Charlotte Mausolf**, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe. XI. Über Alkylderivate des 3(5)-Phenylpyrazols.* (X. vgl. v. AUWERS u. BÄHR, S. 570.) Da v. AUWERS u. SCHMIDT (2. Mitt.) die Konst. der beiden *N-Methyl-3(5)-phenylpyrazole* nach den damals geltenden Verff. bestimmt u. außerdem nur e i n *N-Äthyl-3(5)-phenylpyrazol* erhalten hatten, wurden diese Befunde unter Benutzung des mehrfach bewährten Verf. von v. AUWERS u. HOLLMANN (6. u. 9. Mitt.) nachgeprüft. Es hat sich wieder gezeigt, daß die Säuren mit Alkyl in Nachbarschaft zum CO_2H höher schm., die entsprechenden Ester jedoch tiefer sd. als die Isomeren. Da aber bei den phenylierten Verbb. die Unterschiede weit geringer sind, ist eine glatte Trennung der Ester durch Fraktionierung nicht möglich. — Die frühere Auffassung von der Konst. der Methylphenylpyrazole hat sich als richtig erwiesen. Wir erwartet, sind beide Äthylphenylpyrazole erhältlich. Das früher allein gewonnene Isomere war auf Grund seines opt. Verh. als 1,3-Deriv. angesehen worden, u. das chem. Verf. hat diese Auffassung bestätigt. Tatsächlich lassen die physikal. Konstanten der Alkylphenylpyrazole mit Sicherheit ihre Zugehörigkeit zur 1,3- oder 1,5-Reihe erkennen, da die Unterschiede in den $E\,\Sigma$-Werten groß sind. — Es konnte nun auch — durch Trennung der Pikrate — festgestellt werden, daß bei der direkten Äthylierung des 3(5)-Phenylpyrazols etwas 1,5-Deriv. entsteht, allerdings höchstens 1 Teil auf 14 Teile des Isomeren. Ein grundsätzlicher Unterschied im Verlauf der Methylierung u. Äthylierung besteht somit nicht. Eintritt eines $CO_2C_2H_5$ in die 3(5)-Stellung ändert die quantitativen Verhältnisse zugunsten der Bldg. der 1,5-Derivv. Ob hier ster. oder valenzchem. Faktoren ausschlaggebend sind, läßt sich vorläufig nicht sagen.

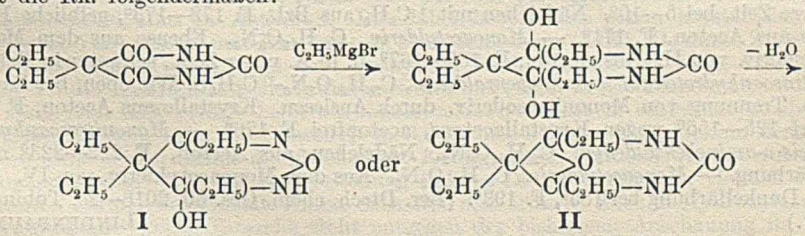
V e r s u c h e. *3(5)-Phenylpyrazol-5(3)-carbonsäureäthylester.* Nach BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2200 [1904]). Aus CH_3OH, F. 140°. — *Freie Säure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, Nädelchen aus W. + etwas A., F. 234°, ll. in CH_3OH, A., fast unl. in Bzl. — *Methylester*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Prismen aus CH_3OH oder Schwerbzn., F. 182°. — Methylierung des Esters mit CH_3J in sd. $NaOCH_3$-Lsg. liefert ein zähes Öl von Kp.$_{12}$ 185—205°. Aus den getrennt aufgefangenen höchstsd. Anteilen erhält man durch Verseifung *1-Methyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Nadeln aus W., nach vorsichtigem Trocknen auf Wasserbad F. 143—144°, ll. in h. W., A., Ä., zwl. in Bzl. — *4-Bromderiv.*, $C_{11}H_9O_2N_2Br$. Darst. in Eg. Krystallin. aus 50%ig. Essigsäure, F. 205°. Wird von sd. 3%ig. methylalkoh. HCl glatt übergeführt in den *Methylester*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, Blättchen aus 40%ig. A., F. 114—115°. — Die tiefer sd. Anteile des obigen Methylierungsgemisches liefern durch Verseifung ein Säuregemisch, welches mehrfach mit W. ausgekocht wird. Rückstand ist *1-Methyl-3-phenylpyrazol-5-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Nadeln aus 33%ig. A., F. 183—184°, wl. in h. W. — *4-Bromderiv.*, $C_{11}H_9O_2N_2Br$, F. 208°. Läßt sich durch methylalkoh. HCl nicht verestern. — Darst. der *Methylphenylpyrazole* aus obigen Säuren wie l. c. Die Kpp. wurden jetzt etwas niedriger gefunden, nämlich für das *1,5-Deriv.* Kp.$_{12}$118° u. für das *1,3-Deriv.* Kp.$_{12}$ 138—139°. — Äthylierung des Phenylpyrazolcarbonsäureesters ergab im wesentlichen die beiden Fraktionen Kpp.$_{12}$ 193—194° u. 202° im Verhältnis von ca. 2 : 1. Durch Verseifung ersterer erhalten: *1-Äthyl-3-phenylpyrazol-5-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 162—163°, ll. in CH_3OH, A., Ä., zwl. in Bzl., swl. in W. — *4-Bromderiv.*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, Nadeln aus verd. A. oder sehr verd. Essigsäure, F. 154—155°, ll. in A., Ä., h. Bzl., unl. in W. Durch methylalkoh. HCl nicht veresterbar. — Aus der Fraktion 202° erhalten: *1-Äthyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Krystallpulver aus W. oder Schwerbzn., F. 137—138°, ll. in A., Ä., h. Bzl. — *4-Bromderiv.*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, aus verd. Essigsäure oder Bzl., F. 179—180°. *Methylester*, $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$, Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 111°, ll. — *1-Äthyl-3-phenylpyrazol*, Kp.$_{12}$ 146°, aus PAe., F. 34—36°.

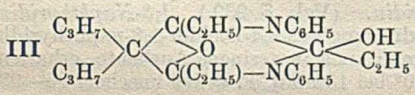
— *1-Äthyl-5-phenylpyrazol*, $C_{11}H_{12}N_2$, Kp.$_{12}$ 129°, D.$^{20}_4$ 1,057, n_{He}^{20} = 1,5696, $E\Sigma$ für $D = +0{,}39$, für $\beta-\alpha = +18^0/_0$. *Pikrat*, aus äth. Lsg. gefällt, F. 106,5—107°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1730—36. Marburg, Univ.) LINDENBAUM.

A. Tschitschibabin und **M. Oparina**, *Kondensation des Acetaldehyds und Paraldehyds mit Anilin bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaktsubstanz.* TSCHITSCHIBABIN (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **47**. 703 [1915]) hat gezeigt, daß beim Leiten von Acetylen u. Anilindämpfen über Al_2O_3 bei 360—420° Chinolinhomologe, besonders Lepidin, entstehen. Da sich Acetylen u. Acetaldehyd bei derartigen Kondensationen erfahrungsgemäß analog verhalten, so war zu erwarten, daß Acetaldehyd zu derselben Kondensation befähigt sein müsse. Verss. haben dies bestätigt. Die Rk. entspricht der Gleichung: $C_6H_5 \cdot NH_2 + 2\,CH_3 \cdot CHO = C_9H_6N \cdot CH_3 + 2\,H_2O + H_2$. Es ist natürlich möglich, daß zuerst Crotonaldehyd entsteht. — Man verfährt prakt. ebenso wie bei den Kondensationen der Aldehyde mit NH_3 (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **54**. 601; C. **1924**. I. 912, u. frühere Arbeiten), jedoch sind hier höhere Tempp. (480—500°) günstiger, u. man verwendet daher besser Kupferröhren. Stets wird ein bedeutender Teil des Anilins unverändert zurückgewonnen, u. zwar bei höheren Tempp. viel mehr als bei niederen (bis zu 85°/$_0$), so daß die Ausbeuten an Chinolinbasen, berechnet auf das in Rk. getretene Anilin, viel besser sind. Aufarbeitung durch HCl, Fraktionierung der Basen u. fraktionierte Fällung der Pikrate aus A. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Die Rk. erscheint als bestes synthet. Darst.-Verf. für *Lepidin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1873—76.) LINDENBAUM.

A. Tschitschibabin und **M. Oparina**, *Über die Kondensation des Crotonaldehyds mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach früheren Verss. entsteht aus Acetylen oder Acetaldehyd u. NH_3 in Ggw. von Al_2O_3 bei hohen Tempp. neben Aldehydkollidin wenig *β-Kollidin*. Ea war anzunehmen, daß bei der Kondensation von *Crotonaldehyd* mit NH_3 die Picolinfraktionen zugunsten der Kollidinfraktionen zurücktreten würden. Diese Erwartung hat sich in gewissem Grade erfüllt, denn die Rohbasen bestehen aus ca. gleichen Mengen beider Fraktionen, u. außerdem enthalten die Kollidinfraktionen hier hauptsächlich *β-Kollidin*, welches so ziemlich bequem zugänglich ist. 580 g Crotonaldehyd, im NH_3-Strom durch ein mit Al_2O_3 gefülltes u. auf 330—340° erhitztes Kupferrohr geleitet, lieferten 550 g rohes Kondensat, daraus 250 g Rohbasen. Durch fraktionierte Dest., darauf fraktionierte Fällung u. Krystallisation der Pikrate erhalten: 108 g *β-Kollidinpikrat* (F. 149°), 25 g *Aldehydkollidinpikrat* u. 2 g *unbekanntes Pikrat*, hellgelbe Blättchen, F. 163—164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1877—79.) LINDENBAUM.

Arthur W. Dox, *Wirkung der Grignardreagenzien auf Alkylbarbitursäuren.* Bei der Rk. von Dialkylbarbitursäuren mit Grignardreagenzien reagieren 2 Carbonylgruppen, aber es wird nur 1 Mol. H_2O abgespalten. Ebenso reagiert Phenyl-MgBr. Eine Tetraalkylbarbitursäure, die keinen ersetzbaren H mehr enthält, ergibt eine Rk aller 3 Carbonylgruppen mit Grignardreagenz, u. es wird nur 1 Mol. H_2O abgespalten. Bei allen Verss. wurde ein Überschuß an Grignardreagenz langsam u. unter Rühren mit der Alkylbarbitursäure in Ä. versetzt. Jeder Tropfen gab momentan einen weißen Nd., der sich sofort wieder löste. Nachdem alles zugefügt war, wurde 1$^1/_2$ Stden. gekocht u. dann in der gewöhnlichen Weise mit verd. H_2SO_4 behandelt. Keines der erhaltenen Prodd. schmolz bei 250° u. die Prodd. mit niederem Mol.-Gew. sublimierten ohne F. Nach der Analyse des Prod. aus *Diäthylbarbitursäure* u. *Äthyl-MgBr* verläuft die Rk. folgendermaßen:





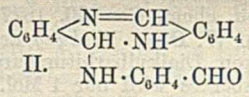
Vf. bevorzugt die Formel II, da nicht einzusehen wäre, warum bei Formel I nur 1 H_2O abgespalten werden sollte, u. außerdem sind die Prodd. gegen Hydrolyse sehr

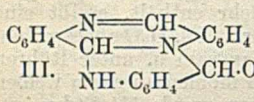
widerstandsfähig, was für die symm. Struktur spricht. Für das Prod. aus *5,5-Dipropyl-1,3-diphenylbarbitursäure* u. Äthyl-MgBr nimmt der Vf. Konst. **III** an.

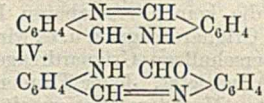
Versuche. *Endoäther des 4,6-Dioxy-4,5,5,6-tetraäthyl-2-oxohexahydropyrimidins*, $C_{12}H_{22}O_2N_2$ (**II**). Aus Diäthylbarbitursäure u. Äthyl-MgBr. Wird erst bei 7-std. Erhitzen mit 10 Teilen konz. HCl auf 150—160° hydrolysiert u. zwar konnten isoliert werden NH_4-Chlorid u. ein flüchtiges Öl mit Ketongeruch. Vf. nimmt an, daß die 1. Hydrolyseprodd. $(C_2H_5)_2C(COC_2H_5)_2$ u. Harnstoff sind, die dann zu *Diäthylketon* u. NH_3 aufspalten. — Ähnliche Prodd. wurden aus Diäthylbarbitursäure u. *Phenyl-*, *Propyl-* u. *n-Butyl-MgBr*, aus *Äthylphenylbarbitursäure* u. Äthyl-MgBr, aus *Äthylisoamylbarbitursäure* u. Äthyl-MgBr sowie aus *Diallylbarbitursäure* mit Äthyl- u. *Isoamyl-MgBr* erhalten. — *5,5-Dipropyl-1,3-diphenylbarbitursäure*, $C_{22}H_{24}O_3N_2$. Aus *Dipropylmalonsäure* u. *Carbanilid* in Chlf. (+ $POCl_3$) bei 65—70°. Prismen aus Bzl., F. 104—105°. Liefert bei Einw. von Äthyl-MgBr den *Endoäther der 1,3-Diphenyl-2,4,6-triäthyl-5,5-dipropyl-2,4,6-trioxyhexahydropyrimidins*, $C_{28}H_{40}O_2N_2$ (**III**) in Nadeln aus Bzl. vom F. 102°. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2275—79. Detroit, Michigan.) Kind.

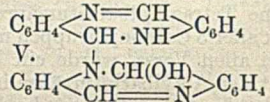
Felix Seidel und **Wilhelm Dick**, *Über die Anhydroverbindungen des o-Aminobenzaldehyds.* II. Mitt. (I. vgl. Seidel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 1894; C. **1926**. II. 1942.) Neuerdings hat Bamberger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 314; C. **1927**. I. 1679) für *Anhydrotris-o-aminobenzaldehyd* — allerdings ohne experimentellen Beweis — Formel II. angenommen. Nach weiteren Verss. der Vff. lassen sich in genannte Verb. im Maximum 2 u. in ihr *Monoacetylderiv.* 1 NO-Gruppen einführen, ohne daß das Mol. dabei Aufspaltung erleidet. Dieser Tatsache entspricht die frühere offene Formel I. (x = 2) nicht, wohl aber Formel II. Da sich *Anhydrotetrakis-o-aminobenzaldehyd* u. sein *Monoacetylderiv.* ebenso verhalten, so wird die frühere Formel I. (x = 3) durch IV. ersetzt. Weshalb sich entweder 3 oder 4 Moll. o-Aminobenzaldehyd kondensieren, erklären diese Formeln nicht. Nimmt man anstatt II. tautomere Formel III. an, so würde man verstehen, warum sich die Verb. zwar noch mit Aldehydreagentien kondensiert, dagegen mit einem weiteren Mol. o-Aminobenzaldehyd nur unter dem Einfluß konz. Säuren, d. h. unter primärer Bldg. von II., zusammentritt. Für IV. wäre die tautomere Formel V. zu setzen. Die Monosubstitutionsprodd. würden sich von III. u. V., die Disubstitutionsprodd. von II. u. IV. ableiten. — Die Existenz der von Bamberger beschriebenen Verb. aus 3 Moll. o-Aminobenzaldehyd u. 1 Mol. β-Phenylhydroxylamin ist zweifelhaft. Vff. haben dieselbe aus II. u. β-Phenylhydroxylamin nicht erhalten können.

I. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH{:}N \cdot C_6H_4]_x \cdot CHO$

II. 

III. 

IV. 

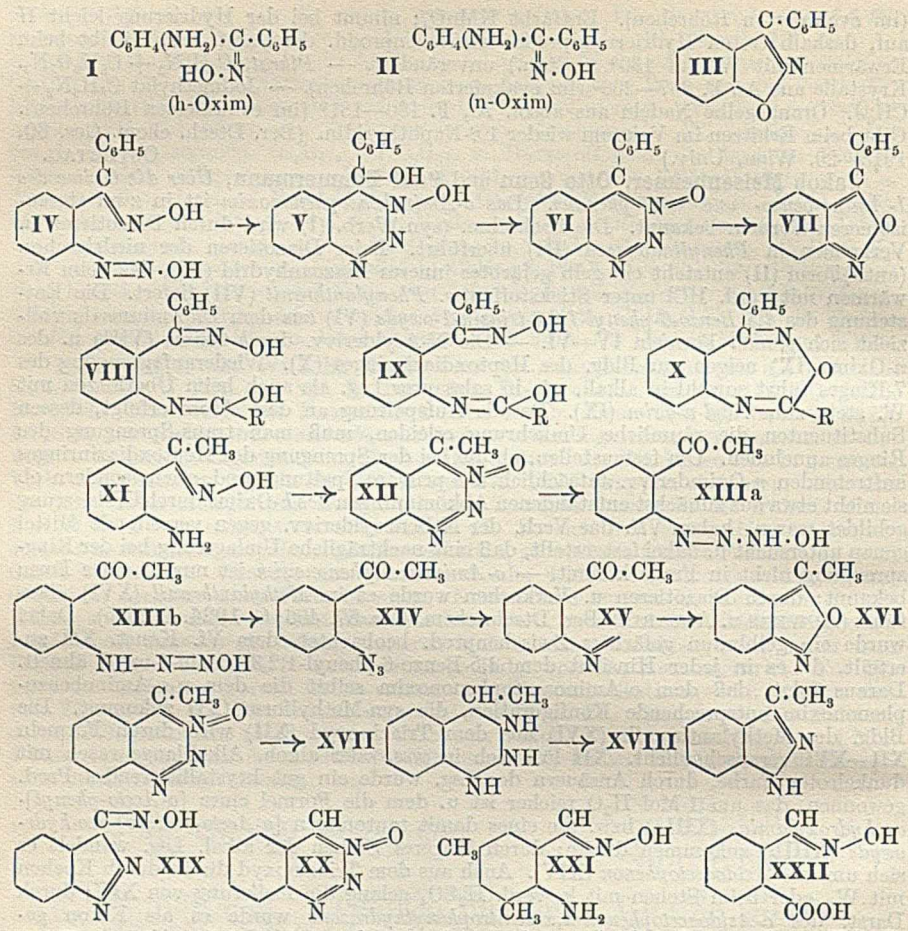
V. 

Versuche. *Dinitrosoanhydrotris-o-aminobenzaldehyd*, $C_{21}H_{15}O_3N_5$. II. in viel sd. Aceton lösen, das meiste Aceton abdest., unter Eiskühlung N_2O_3-Gas bis zu orangeroter Lsg. einleiten, wenig W. zusetzen. Blättchen aus Aceton, F. 155—158°, ll. außer in Lg. — *Mononitrosoanhydrotris-o-aminobenzaldehyd*, $C_{21}H_{16}O_2N_4$. Wie vorst., aber kürzere Zeit, bei 5—10°. Nädelchen mit 1 C_6H_6 aus Bzl., F. 172—173°, gelbliche Krystalle aus Aceton, F. 171°. — *Monoacetylderiv.*, $C_{23}H_{18}O_3N_4$. Ebenso aus dem Monoacetylderiv. von II. Aus Aceton, F. 165—167°, ll. in A. unter Zers., schwerer in Bzl. — *Dinitrosoanhydrotetrakis-o-aminobenzaldehyd*, $C_{28}H_{20}O_3N_6 + C_3H_6O$. Wie oben, bei Raumtemp. Trennung von Mononitrosoderiv. durch Auslesen. Krystalle aus Aceton, F. unscharf 125—155° wegen Krystallacetons, acetonfrei F. 176°. — *Mononitrosoanhydrotetrakis-o-aminobenzaldehyd*, $C_{28}H_{21}O_2N_5$, Nädelchen aus Aceton, F. 222—223° nach Rotfärbung. — *Monoacetylderiv.*, $C_{30}H_{23}O_3N_5$. Aus dem Monoacetylderiv. von IV. Aus Bzl., Dunkelfärbung bei 185°, F. 193°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 2018—23. Tübingen, Univ.) Lindenbaum.

Georg Koller, *Über das 1,8-Naphthyridin.* (Vgl. S. 939.) *1,8-Naphthyridin*, $C_8H_6N_2$ ließ sich aus dem Prod. der katalyt. Hydrierung von 2,4-Dichlor-1,8-naphthyridin durch fraktionierte Dest. im Vakuum rein, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten. Nadeln aus PAe., im Vakuum sublimierbar (80° bei 13 mm), F. etwas unscharf 95—98°

(im evakuierten Röhrchen). Entfärbt $KMnO_4$; nimmt bei der Hydrierung leicht H auf, deshalb treten Hydrierungsprodd. als Nebenprodd. der Darst. auf. Bleibt beim Erwärmen mit W. auf 130° (8 Stdn.) unverändert. — *Pikrat*, $C_8H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus A., F. 207—208° (im evakuierten Röhrchen). — Jodmethylat $C_8H_6N_2 + CH_3J$. Orangegelbe Nadeln aus absol. A., F. 180—181° (im evakuierten Röhrchen). Gibt beim Erhitzen im Vakuum wieder 1,8-Naphthyridin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1918—20. Wien, Univ.) OSTERTAG.

Jakob Meisenheimer, Otto Senn und **Paul Zimmermann**, *Über die Oxime des 1-Amino-benzo- und -acetophenons.* Das *o-Aminobenzophenonoxim* ist in zwei stereoisomeren Formen bekannt. Die hochschm. (syn-)Verb. (I) wird durch Diazotieren u. Verkochen in *Phenylindoxazen* (III) überführt. Beim Diazotieren der niedrigschm. (anti-)Form (II) entsteht ein gelb gefärbtes inneres Diazoanhydrid (VI), das beim Erwärmen mit verd. HCl unter Stickstoffentw. *Phenylanthranil* (VII) liefert. Die Entstehung des *4,5-Benzo-6-phenyl-1,2,3-triazin-1-oxyds* (VI) aus dem Diazoniumsalz vollzieht sich gemäß Formeln IV—VI. — Die N-Acylderivv. des *h*-Oxims (VIII) u. des *n*-Oxims (IX) neigen zur Bldg. des Heptoxdiazinringes (X). Wiederaufsprengung des 7-Ringes führt sowohl in alkal., wie in salzsaurer Lsg. als auch beim Überhitzen mit W. stets zum *Acyl-n-oxim* (IX). Da die Aufspaltung an dem Atom erfolgt, dessen Substituenten die räumliche Umkehrung erleiden, muß man trans-Sprengung des Ringes annehmen. Um festzustellen, ob die bei der Sprengung des Heptoxdiazinringes auftretenden *n*-Oximderivv. tatsächlich das primäre Spaltungsprod. seien, sondern ob sie nicht etwa aus zunächst entstandenen Abkömmlingen des *h*-Oxims durch Umlagerung gebildet waren, haben Vff. das Verh. der N-Benzoylderivv. gegen verseifende Mittel genau untersucht u. dabei festgestellt, daß eine nachträgliche Umlagerung bei der Ringsprengung nicht in Frage kommt. — *o-Aminoacetophenonoxim* ist nur in einer Form bekannt; durch Diazotieren u. Verkochen wurde es in *Methylanthranil* (XVI) überführt (AUWERS u. ALLARDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**. 466; C. **1924**. I. 2365). Dabei wurde ein gelbbraun gefärbtes Zwischenprod. beobachtet, dem Vf. Konst. XII zuerteilt, da es in jeder Hinsicht dem 4,5-Benzo-6-phenyl-1,2,3-triazin-1-oxyd ähnelt. Daraus folgt, daß dem o-Aminoacetophenonoxim selbst die dem n-o-Aminobenzophenonoxim entsprechende Konfiguration, die syn-Methylform (XI) zukommt. Die Bldg. des Methylanthranils (XVI) aus dem Triazinoxyd (XII) wird durch Formeln XII—XVI veranschaulicht. XII löst sich in wss. oder alkoh. Alkalilauge rasch mit dunkelroter Farbe, durch Ansäuern der Lsg. wurde ein gut krystallisierendes Prod. gewonnen, das um 1 Mol H_2O reicher ist u. dem die Formel eines [*o-Aceto-phenyl*]-*azohydroxylamins* (XIIIa) bzw. die eines damit tautomeren [*o-Aceto-anilino*]-*azo-hydroxyds* (XIIIb) zukommen dürfte; durch längeres Stehen der alkal. Lsg. wandelt es sich um in *o-Azidoacetophenon* (XIV). Auch aus dem Triazinoxyd direkt durch Kochen mit W., oder beim Stehen mit k. verd. H_2SO_4 gelang die Isolierung von XIV; durch Darst. des *o-Azidoacetophenon-x,x-dinitrophenylhydrazons* wurde es als Keton gekennzeichnet. Der Übergang des Azidoketons in das Anthranil unter Abstoßung von 2 Atomen Stickstoff ist leicht verständlich. Verss., durch Red. von XII zum 4,5-Benzo-6-methyl-1,2,3-triazin zu gelangen, schlugen fehl. Die Red. ging stets weiter u. lieferte *3-Methylindazol* (XVIII). Die im N-haltigen Kern perhydrierte Verb. (XVII) geht unter NH_3-Abspaltung (Ringverengerung) in 3-Methylindazol über. — Die hier beschriebenen Rkk. des o-Aminoacetophenonoxims lassen sich vergleichen mit den von BAMBERGER u. seinen Schülern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1330 [1901]) studierten Übergang des o-Aminobenzaldoxims in Anthranil. Die dabei beobachtete schön krystallisierende, gelbbraune Verb. bezeichnete BAMBERGER als *Indiazonoxim* (XIX). Da dieses Zwischenprod. nach Zus. u. allen Eigg. dem Phenyl- u. Methyltriazinoxyd völlig analog ist, glaubt Vf. die BAMBERGERsche Indiazonoximformel (XIX) in XX abändern zu dürfen. Die Bldg. von XIX erfolgt beim *o-Aminobenzaldoxim* selbst in schlechter Ausbeute, sehr glatt dagegen beim 3,5-Dimethyl- u. 3,6-Dichlor-2-amino-benzaldoxim, demnach müssen diese beiden Oxime die gleiche ster. Konfiguration besitzen, wie das o-Aminoacetophenonoxim, H u. OH in cis-Stellung (XXI). Die beständigeren, vielfach allein bekannten Formen der aromat. Amine enthalten also aromat. Kern u. Hydroxylgruppe in syn-Stellung. Diese Tatsache steht entgegen der bisherigen Anschauung im Einklang mit neueren Arbeiten auf diesem Gebiet (LIEBIGS Ann. **446**. 210; C. **1926**. I. 1992). Auch das Verh. des Phthalaldehydsäureoxims führt zum gleichen Schluß; es ist im Gegensatz zu dem Oxim der o-Benzoylbenzoesäure in freier Form existenzfähig, ihm kommt also Formel XXII zu.



Versuche. o-Aminobenzophenonoxim wurde aus Anthranilsäure über p-Toluolsulfonylanthranilsäure nach STOERMER u. FINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**. 3118 [1909]) dargestellt. Das n-Oxim wurde durch Isomerisierung des Gemisches beider stereoisomeren Oxime mit kochender 92%ig. Ameisensäure bereitet. Nach 4-std. Kochen wurde in verd. NaOH gegossen; durch Einleiten von CO_2 gelang die Ausfällung des bereits recht reinen Prod. Der in Alkali unl. Anteil wurde mit A. gereinigt. Lichtgelbe Nadeln, F. 173—174°, in ihm liegt *4,5-Benzo-3-phenyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]*, $C_{14}H_{10}ON_2$ (X, R = H) vor. — 4,5-Benzo-6-phenyl-1,2,3-triazin-1-oxyd, $C_{13}H_9ON_3$ (VI), durch Diazotierung des n-Oxims, aus A., F. 154°, Zers. gelbe Krystalle, deren Farbe unter der Einw. des Tageslichts in dunkelorange übergeht. Diazotierung des n-Oxims in der Wärme führt zum Phenylanthranil, F. 49°; *Quecksilberchloridverb. des Phenylanthranils*, aus Aceton farblose seidige Nadeln, F. 200°. — *Chlorhydrat des Benzenylphenylenamidins*, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$, aus dem wss. Filtrat des rohen Phenylanthranils, feine farblose Nädelchen, F. 310—315°; Umlösen des Chlorhydrats mit Aceton ergab die freie Base, F. 285°. Kochen des n-Oxims mit 3—4%ig. HCl bewirkt Abbau zum α-Aminobenzophenon. — Diazotierung des h-Oxims führt fast quantitativ zu Phenylindoxazen, F. des reinen Prod. 83—84°. Wird jedoch nach der Nitritzugabe nicht sogleich zum Sieden erhitzt, so beginnt in ganz ähnlicher Weise wie bei der Diazotierung des n-Oxims die Abscheidung gelber Flocken. Identität mit dem Triazinoxyd aus dem n-Oxim wurde durch Mischschmelzpunkt sicher gestellt. — Die N-Benzoyl-o-aminobenzophenonoxime zeigen ein merkwürdiges Verh. gegen Alkali: Während wss. Natronlauge

das n-Oxim zum h-Oxim umlagert, liefert das Benzoylderiv. des n-Oxims beim Kochen mit konz. alkoh. NaOH reines n-Oxim, das des h-Oxims unter gleichen Bedingungen reines h-Oxim; bei 12—24-std. Kochen mit verd. alkoh. NaOH bleibt Benzoyl-h-oxim unverändert, Benzoyl-n-oxim wird dagegen quantitativ in Benzoyl-h-oxim umgelagert. — *4,5-Benzo-3-phenyl-7-methyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]* (X, R = CH_3), wird durch Kochen mit konz. HCl bis zum o-Amino-benzophenon abgebaut; durch 24-std. Stehen mit konz. HCl wird ein Teil in NaOH l. u. wird durch Einleiten von CO_2 als Acetyl-n-oxim gefällt; auch Überhitzen mit W. liefert neben öligen Prodd. Acetyl-n-oxim. — *4,5-Benzo-3,7-diphenyl-[hept-1,2,6-oxdiazon]* (X, R = C_6H_5), 10 Min. langes Kochen mit alkoh. NaOH u. Einleiten von CO_2 überführt in Benzoyl-n-oxim, aus A. F. 198°; 4-std. Kochen ergab fast nur Benzoyl-h-oxim, F. 175—176°, daneben entstanden Spuren des n-Deriv. — *4,5-Benzo-3-phenyl-[hept-1,2,6-oxdiazin]* (X, R = H), $^1/_4$-std. Stehen mit konz. HCl bewirkt Aufspaltung zum Formyl-n-oxim. Verd. alkoh.-wss. NaOH verseift zum n-Oxim. — o-Aminoacetophenonoxim liefert beim Diazotieren Methylanthranil, identifiziert durch die bei 167° schm. *Quecksilberchloridverb. des Methylanthranils*; als Zwischenprod. entsteht 4,5-Benzo-6-methyl-1,2,3-triazin-1-oxyd $C_8H_7ON_3$ (XII), orangerote Blättchen aus A., F. 185—188°, Zers. Red. von XII mit Eg. u. Zn ergab Methylindazol (XVIII), aus W. lange Nadeln, F. 112°; *Chlorhydrat*, F. 177°; *Nitrosoderivat*, F. 60°. — Kochen der alkoh. Lsg. des Triazinoxyds mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Ggw. von Natriumäthylat führt zum o-Aminoacetophenonoxim. — [o-Acetophenyl]-azohydroxylamin, $C_8H_9O_2N_3$ (XIII a) aus dem Triazinoxyd durch Schütteln mit 2-n. NaOH bei 0°; aus Ä.-Bzl. prächtige hellgelbe Nadeln, F. 116—117°. Konz. H_2SO_4 bewirkt Verpuffung unter Schwarzgrünfärbung, mit verd. H_2SO_4 erfolgt glatte Umwandlung in o-Azidoacetophenon (XIV). — *N-[o-Acetophenyl]-N'-phenylharnstoff*, $C_6H_4(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus dem Azohydroxylamin mit *Phenylisocyanat*, aus Methylalkohol prächtige Krystalle, Zers. bei 170°, Substanz wird wieder fest u. schmilzt erneut bei 223°. Dasselbe Prod. konnte auch aus o-Aminoacetophenon u. Phenylisocyanat erhalten werden. — o-Azidoacetophenon (XIV) aus dem Triazinoxyd mit 2-n. H_2SO_4 bei Zimmertemp., farblose Krystalle aus Lg., F. 22—22,5°; *x,x-Dinitrophenylhydrazon des o-Azidoacetophenons*, $C_{14}H_{11}O_4N_7$, glänzende, rotbraune Blättchen, F. 182—183°. Zers., swl. in allen Lösungsmm. außer Chlf. — *Quecksilberchloridverb. des o-Azidoacetophenons*, weiße Nädelchen, Zers. bei 120°, F. 160—170°. *4,5-Benzo-1,2,3-triazin-1-oxyd*, $C_7H_5ON_3$ (XX) aus o-Aminobenzaldoxim durch vorsichtige Diazotierung, gelbe Krystalle aus A., F. 158—159°. Reduktionsverss. ergaben keine eindeutigen Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1736—48. Tübingen, Univ.) Hillger.

A. Schomer, *Beiträge zur Kenntnis des Yohimbins.* Die aus einer wss. Lsg. von Yohimbinhydrochlorid „Gehe" mit Na_2CO_3-Lsg. abgeschiedene u. aus sd. A. umkrystallisierte Base hatte F. 231—232° u. entsprach nach der Elementaranalyse der Zus. $C_{22}H_{28}O_3N_2 + 2\,H_2O$. Das in rhomb. Blättchen durch Lsg. der Base in A. u. Ansäuern mit HCl gewonnene *Yohimbinhydrochlorid* entsprach nach dem gefundenen Cl-Werte der Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$. Dieser Zus. entsprachen ebenfalls das Yohimbinhydrobromid, -jodid u. -nitrat. Die durch Verseifung mit alkoh. KOH u. Abscheidung mit HCl gewonnene *Yohimboasäure* hatte F. 258—259°. Darst. der wasserfreien Säure durch Lsg. in Methylalkohol. Zus. $C_{20}H_{24}O_3N_2$. Das *Yohimboasäurehydrochlorid* stellte rhomb. Krystalle dar. Die Behandlung von Yohimbin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Na-Acetat bei Siedehitze führte zu zwei Acetylderivv., einem gut krystallin. Körper, dem *Diacetylyohimbin* u. dem feinflockigen *Monoacetylyohimbin*. Ersteres hatte F. 183°. Die bei der Verbrennung erhaltenen Werte entsprachen den Zuss. $C_{22}H_{26}O_3N_2(CH_3CO)_2$ u. $C_{21}H_{24}O_3N_2(CH_3CO)_2$. Die Werte des salzsauren Salzes sprachen für die zweite Formel. Das Monoacetylyohimbin war l. in A., Chlf., Ä. u. Essigäther u. fluoreszierte grün in Lsg. Das *Monoacetylyohimbinchloroaurat* wurde dargestellt durch Zufügen von $AuCl_3$-Lsg. u. A. Es krystallisierte in blutroten Blättchen. F. 170°. Oxydation des Yohimbins erfolgte mittels Mercuriacetat, Einw. bei Zimmertemp. mehrere Monate oder unter Erwärmen. Bei Aboxydation zweier H-Atome blieb die Rk. stehen. Die Rechtsdrehung war in Linksdrehung übergegangen. Außer Oxydation des Yohimbins war Merkurierung eingetreten; beim Trocknen über H_2SO_4 wurde die organ. Hg-Verb. in glänzenden Lamellen erhalten. Durch Red. des Oxydationsprod. mit Zn u. HCl, Zusatz von NH_3 u. Ausschütteln mit Ä. wurde ein Sirup erhalten, der aus rechtsdrehendem Yohimbin bestand, u. ein aus Ä. in Nadeln, aus A. in quadrat. Tafeln krystallisierender linksdrehender Körper = l-Yohimbin. F. 253—254°. Bromierung des Yohimbins durch Zufügen

von Bromwasser zu einer schwefelsauren Alkaloidlsg. u. Behandlung des bromierten Alkaloids mit Zn ergab ein Zn-Doppelsalz, l. in h. W. Aus dieser Lsg. Fällung der Base mit NH_3 u. Ausschütteln mit Ä. Das daraus erhaltene *Dibromyohimbin* bildet gelbliche Krystalle, F. 182°. Durch Red. des Dibromyohimbins mit Zn u. H_2SO_4 wurde *Monobromyohimbin* gewonnen. Zus. des ersteren $C_{21}H_{24}O_3N_2Br_2$, des zweiten $C_{21}H_{25}O_3N_2Br$. Bei energ. Red. wurde eine bromfreie Base (F. 215°) erhalten u. ölige Massen mit Jasmingeruch. Bei Verss. zum HOFMANNschen Abbau wurde das quartäre *Yohimbinjodmethylat* durch Einw. von Jodmethyl auf Yohimbin in Acetonlsg. erhalten in feinen Blättchen, F. 249—250°. Ringaufspaltung gelang nicht. Durch Behandlung von Yohimbin mit Na in absol. alkoh. Lsg. wurde *Yohimbylalkohol* dargestellt, F. 202°, aus diesem durch Behandeln mit Methyljodid u. absol. A. das *Yohimbylalkoholjodmethylat*, F. 215°. Aufspaltun gdes Ringes verlief wieder negativ. Darst. von *Yohimbylalkoholmethylhydroxyd* aus dem Methyljodid mit Ag_2SO_4 in wss.-alkoh Lsg. Durch Dest. der quartären Base im Vakuum erfolgte Rückbldg. von Yohimbylalkohol unter Abspaltung von Methylalkohol. — Einw. von BrCN in äther. Lsg. auf eine Yohimbinlsg. in Chlf. zwecks Unters. des vorliegenden Ringsystems führte zu einem hellgelben, in Ä. unl. Pulver mit Rechtsdrehung u. einer amorphen, in Ä. l. Substanz. Die ätherunl. Substanz bestand zum größten Teil aus Yohimbinhydrobromid, die ätherl. Substanz erwies sich nicht als gebromtes Cyanamid, wonach Ringaufspaltung nicht stattgefunden hatte. Die BrCN-Rk. deutet auf das Vorhandensein eines Tetrahydrochinolinringes im Yohimbinmol., weil die N-Methylverb. des Tetrahydrochinolins durch BrCN im Ring ebenfalls nicht gespalten wird. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 509—24. Marburg, Univ. u. GEHE u. Co.) L. JOSEPHY.

Thomas Anderson Henry und **Thomas Marvel Sharp**, *Die Alkaloide von Picralima Klaineana.* In den Samen von Picralima Klaineana von der Goldküste kommen 4 Alkaloide vor, von denen das in größter Menge vorhandene als *Akuammin* (nach der Eingeborenenbezeichnung „akuamma"), die 3 übrigen als *A*, *B* u. *D* bezeichnet werden. *D* fehlt in den Samen aus Belg.-Kongo. Das Akuammin wurde bereits von CLINQUART (Journ. Pharmac. Belg. **9**. 187; C. **1927**. I. 2661) aus dieser Pflanze isoliert. Es hat die Formel $C_{22}H_{28}O_4N_2$, gibt gut krystallisierte Salze, charakterist. Farbenrkk. mit aromat. Aldehyden in Ggw. von HCl, enthält eine OH, eine OCH_3- u. eine NCH_3-Gruppe. Es gibt ein Monojodmethylat, das sich beim Erhitzen zers., wahrscheinlich unter Bldg. von Dimethylamin. Es enthält keine CO-Gruppe u. mit GAEBELS Reagens läßt sich keine Methylendioxygruppe nachweisen. Der Charakter des 2. N-Atoms ist noch nicht klar gestellt. In salzsaurer Lsg. entsteht mit $NaNO_2$ ein scharlachrotes Hydrochlorid, das die LIEBERMANNsche Nitrosaminrk. nicht gibt u. ein Nitroderiv. zu sein scheint. — Alkalien verwandeln das Akuammin in ein schwerkrystallisierendes Monohydrat, das sich auch bei der alkal. Hydrolyse des Acetylakuammins bildet. Ein O-Methylderiv. dieses Monohydrats scheint auch bei der Behandlung des Alkaloids mit CH_3J in Ggw. von Alkali zu entstehen. Eines oder beide der nicht charakterisierten O-Atome sind vermutlich an diesen Umwandlungen beteiligt. — Die Alkaloide **A** u. **B** sind amorph, **D** zeichnet sich durch eine sehr starke Linksdrehung (—737°) aus.

Versuche. Die feingepulverten Samen werden zuerst mit PAe. (Kp. 60—80°), dann mit 96%ig. A. extrahiert. Aus dem im Vakuum eingedampften alkoh. Extrakt werden die Alkaloide mit 2%ig. wss. HCl herausgel. u. mit Ä. von harzigen u. wachsartigen Verunreinigungen befreit. Beim Verdünnen der HCl-Lsg. mit W. fällt das Alkaloid **A**, aus dem Filtrat davon mit überschüssiger Na_2CO_3-Lsg. ein braunes Pulver, das mit Ä. in das darin unl. Alkaloid **A** u. in das Ä. l. Gemisch von **B** u. Akuammin zerlegt wird. Aus diesem Gemisch wird **B** mittels A. herausgel. u. das zurückbleibende rohe Akuammin ins Sulfat verwandelt. Aus den Lsgg. des rohen Akuamminsulfats krystallisiert zuerst das Sulfat des Alkaloids **D**. — Der Gesamtgehalt an Alkaloiden in P. Klaineana beträgt mehr als 5%, die Ausbeute an rohem Akuammin ca. 0,6%. Alkaloid **A** ist durchweg unl. außer in Säuren u. Alkalien, aus denen es beim Verdünnen mit W. ausfällt, **B** ist ll. außer in W. u. seine Salzlsgg. geben mit $FeCl_3$ intensive indigoblaue Färbung. Akuammin löst sich in konz. H_2SO_4 farblos, in HNO_3 intensiv blutrot. Alkaloid **D** gibt mit HNO_3 eine lebhaft grüne in wenigen Stdn. zu gelb verblassende Färbung.

Akuammin, $C_{22}H_{28}O_4N_2$, aus A. Nädelchen vom F. 255°, $[\alpha]_D^{20} = -66,7°$ (A.; c = 0,504), = —73,4° (Chlf.; c = 0,8716), wl. in Aceton, Ä. *Hydrobromid* aus W. oder

A. lange dünne Prismen oder Nädelchen vom F. 228°, $[\alpha]_D^{20} = -26,05°$ (W.; c = 0,6076), Enthält ein Mol. Krystallwasser. *Hydrochlorid*, F. 227°, $[\alpha]_D^{22} = -26,6°$ (W.; c = 0,8769), = —32,8° (A.; c = 1,716). Enthält ein Mol. Krystallwasser. *Sulfat*, $(C_{22}H_{28}O_4N_2)_3,2H_2SO_4$, aus W. oder A. Rosetten breiter Nadeln, die sich am Licht röten. F. 221°, $[\alpha]_D^{19} = -40,3°$ (W.; c = 2,0868); enthält 10 Moll. Krystallwasser, von denen 9 im Vakuum über $CaCl_2$ abgegeben werden. *Hydrojodid* aus A. mattgraue Nadeln vom F. 226°, zers. in h. W. *Nitrat*, aus A. cremfarbige Nadeln vom F. 224°. *Thiocyanat* aus A. mattgraue Nadeln vom F. 218°. *Perchlorat* aus A. Kügelchen oder Nadeln vom F. 215°. Es rötet sich an der Luft u. verharzt bei öfterem Umkrystallisieren in A.

Pikrat, aus A. Rosetten glänzendgelber Nadeln vom F. 199°. *Pikrolonat*, gelbe Nädelchen, die sich bei 160° schwärzen u. bei 194° aufschäumen. Beim Auflösen in h. A. scheidet sich ein tiefblauer Farbstoff ab. Die wss. Lsg. von *Akuamminhydrochlorid* red. $AuCl_3$, $AgNO_3$ u. $PtCl_4$ in der Kälte, Fehling in der Wärme, gibt mit Vanillin u. Piperonal in Ggw. von HCl rosenrote Färbung. Mit Dimethylaminobenzaldehyd gelblichbraune Färbung, die bei langem Stehen rot (mit grüner Fluorescenz) wird, mit Br-W. Rotfärbung. Akuammin ist in CH_3J unl., bildet aber schon bei Zimmertemp. ein *Monojodmethylat*, aus CH_3OH Rosetten von Prismen F. 274° unter Aufschäumen. Gibt mit Alkalien keinen Nd., ist also das Jodid einer quarternären Base. Die OCH_3-Best. liefert zu hohe, die NCH_3 Best. zu niedrige Werte, da offenbar die letzte Gruppe teilweise schon bei niedriger Temp. gespalten wird. — Bei der Einw. von CH_3ONa in CH_3OH u. CH_3J auf Akuammin entsteht eine neue amorphe Base, deren *Pikrat*, $C_{22}H_{29}O_5N_2 \cdot CH_3, C_6H_3O_7N_3$, aus W. oder CH_3OH in kanariengelben Nadeln oder in Rosetten bronzefarbiger Prismen vom F. 205° krystallisiert. — *Acetylderiv.*, aus A. Rosetten von Prismen, F. 226°. *Hydrobromid*, feine Nadeln vom F. 236°. *Pikrat* aus CH_3OH gelbe Nädelchen vom F. 168°. Die acetylierte Base, $C_{22}H_{27}O_4N_2 \cdot CO \cdot CH_3$, rötet sich an der Luft u. zeigt $[\alpha]_D^{20} = -52,08°$ (A.; c = 0,64). — *Akuamminhydrat*, $C_{22}H_{28}O_4N_2,H_2O$, durch Auflösen von Akuammin in NH_3 oder Alkalien oder besser durch Einw. von C_2H_5ONa in A. bei Zimmertemp. Reinigung der alkal. Lsg. in A. durch Neutralisieren mit n. Eg. Nädelchen, die bis 310° nicht schm., durchweg unl. Die Lsgg. in NH_3 oder Alkalien gelatinieren beim Einleiten von CO_2. Die bei der Bldg. dieses Hydrats entstehenden *braunen Nebenprodd.* sind ll. in A. u. Chlf. u. geben *Hydrobromide*, wl. in W., sll. in A., Aceton oder Chlf. — Das *Sulfat* der Base **D**, aus W. krystallwasserhaltige Würfel vom F. 161°, $[\alpha]_D^{14,5} = -594,1°$ (W.; c = 0,4226), = —539,8° (W.; c = 0,2860). Die freie Base krystallisiert aus A. in Blättchen vom F. 177,5°, $[\alpha]_D^{19} = -737,5°$ (A.; c = 0,4932), = —737,7° (Chlf.; c = 0,3504). *Nitrat*, Nadeln vom F. 180—181°. *Pikrat*, aus Chlf. mit A. schmutziggelbe Nadeln vom F. 169°. Die Base gibt mit Vanillin eine indigoblaue, mit Piperonal Magentafarbe, die nach einigen Tagen in Ultramarinblau umschlagen. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 1950—59. Wellcome Chem. Research Lab.) OHLE.

Karl Josephson, *Über Stickstoffglucoside*. I. Die Rk. zwischen Acetobromglucose u. Phthalimidsilber in sd. Xylol verläuft nicht normal, es wird hierbei freies Phthalimid zurückgebildet (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**. 1377; C. **1914**. I. 2051). Die Umsetzung dagegen mit dem Silbersalz des o-Benzoesäuresulfimids (Saccharinsilber) führte zur Gewinnung eines *Tetraacetylglucosidosaccharins* (I). Die Verseifung mit wss. $Ba(OH)_2$ führte nicht zum Glucosidosaccharin, da gleichzeitig mit der Abspaltung der Acetylgruppen eine Aufsprengung des N-Ringes eintritt, sondern zur Bldg. einer *Glucosido-o-sulfamidbenzoesäure* (II), die schwach rechtsdrehend ist. Neutralisation mit NaOH gibt das linksdrehende Na-Salz der Säure. Die Verseifung mit methylalkohol. NH_3 führte zu Prodd. mit verschiedenem N-Gehalt.

$$\text{I}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$$

$$\text{II}\quad C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\SO_2 \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH\end{matrix}\ \text{(O)}$$

Versuche. Eine Lsg. von Phthalimid in h. 95%ig. A. wird mit einer verd. alkoh. Lsg. von $AgNO_3$ versetzt, u. zur h. Lsg. unter Rühren alkoh. 0,2-n. NaOH hinzugesetzt. Hierbei fällt das *Ag-Salz des Phthalimids* in sehr reiner Form aus. — Beim Erwärmen von Saccharinsilber u. Acetobromglucose in Xylol resultiert *Tetraacetylglucosidosaccharin*, $C_{21}H_{23}O_{12}NS$, Nadeln (aus A.). F. 154° (korr.). $[\alpha] = -40,3°$ (Chlf.). Ll. in Bzl., Chlf., Essigester, Aceton, swl. in PAe. — Nach dem Schütteln mit 0,2-n. $Ba(OH)_2$ entsteht *Glucosido-o-sulfamidbenzoesäure*, $C_{13}H_{17}O_9NS$, aus Methyl-

alkohol durch Fällen mit Ä. amorph. Ll. in W., A., Pyridin u. Aceton, swl. in Ä. u. PAe. [α] = +2,8° (W.). *Na-Salz*, $C_{13}H_{16}O_9NSNa$, Krystalle (aus W.). Zers. bei ca. 119°. [α] = —14,9°. Die freie Säure wird beim Kochen mit FEHLINGscher Lsg. gespalten. — Die durch Verseifung des Tetraacetylkörpers mit methylalkoh. NH_3 gewonnenen, noch nicht rein erhaltenen Prodd. sind rechtsdrehend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1822—26. Stockholm, Univ.) BEREND.

Ant. Hamsik, *Über Pyridinhämine.* (Vgl. Ztschr. physiol. Chem. **148**. 99; C. **1926**. I. 685.) Cl-Hämin, Formyl-, Acetyl-, Oxalyl- u. Sulfathämin lösen sich in Pyridin unter Bldg. von Einlagerungsverbb.: *Pyridinhämine.* Die Lsg. von Cl-Hämin in Pyridin scheidet bei Zugabe von Ä. große rote Krystalldrusen ab, wahrscheinlich Pyridinchlorhämin, das sich beim Waschen mit Ä. u. A. in kleinere Krystalle von Cl-Hämin verwandelt. Die Lsg. von Acetylhämin in Pyridin bildet auf Zugabe von Ä. einen teils krystallisierten, teils amorphen Nd., der beim Waschen mit A. u. Ä. in ein Gemisch von Oxyhämin u. Oxyhäminanhydrid übergeht. Noch leichter erfolgte die Dissoziation des Acetylhämins beim Waschen mit W. Oxalyl- u. Sulfathämin sind ebenfalls leicht dissoziierbar u. können daher nur schwierig frei von Oxyhämin erhalten werden. Sie bilden sich aus der methylalkoh. Lsg. von Oxyhämin-K bei Zugabe der entsprechenden Säuren als amorphe in Pyridin + Chlf. l. Ndd. Kocht man die Pyridinlsgg. von Formyl-, Acetyl-, Oxalyl- u. Sulfathämin, so erfolgt allmähliche Abscheidung von Oxyhämin u. Oxyhäminanhydrid. Lsgg. von Cl-Hämin bleiben beim Kochen klar. — *Oxyhäminanhydrid*, $C_{34}H_{31}O_4N_4Fe$, die früher (l. c.) beschriebene Darst. wurde dahin abgeändert, daß der saure alkoh. Auszug des Blutes mit 1 Vol. 1%ig. Na-Acetat verd. wurde. Der beim Kochen abgeschiedene Nd. wurde h. filtriert, mit 50%ig. A. ausgekocht, mit h. W., dann mit h. A. u. schließlich mit Ä. gewaschen. Ausbeute 5 g aus 1 l Ochsenblut. Zur Krystallisation wird 1 g in 100 ccm KOH gel. u. mit 100 ccm Eg. + 80 ccm W. versetzt. Die Acylhämine entstehen aus der methylalkoh. Lsg. des Oxyhäminanhydrids bei Zugabe der entsprechenden Säuren. (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 64—72. Brünn, Univ.) GUGGENHEIM.

Arno Papendieck, *Bemerkung über die katalytische Hydrierung von Hämaterinsäure und Hämin.* Hämaterinsäure geht bei der katalyt. Hydrierung unter Aufnahme von 6 Atomen H in *Mesoporphyrin* über (vgl. Ztschr. physiol. Chem. **152**. 215; C. **1926**. I. 3058). Auch Mesoporphyrin nimmt H auf, jedoch wurden keine konstanten Werte erhalten. *Hämin* wird in saurer Lsg. teilweise hydriert u. gleichzeitig enteisent unter Bldg. von *Mesohämin* u. Mesoporphyrin. Bei der Hydrierung des Hämins in alkal. Lsg. erfolgte in 2 Verss. unter Aufnahme von 6 Atomen H völlige Umwandlung in Mesohämin. Andere Verss. zeigten jedoch nach Absorption von 6 Atomen H spektroskop. keine Bldg. von Mesohämin u. lieferten nach der Enteisenung kein Mesoporphyrin, sondern *Hämaterinsäure.* (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 59—63.) GU.

Felix Haurowitz, *Zur Chemie des Blutfarbstoffes.* VI. Mitt. *Über die Beziehungen zwischen Hämin, Hämochromogen und Porphyrin.* (V. vgl. Ztschr. physiol. Chem. **164**. 255; C. **1927**. I. 3197.) Die Umwandlung von Porphyrinen in entsprechende Hämine erfolgt in Ggw. von Eg. durch Fe^{II}- u. Fe^{III}-Salze. Dagegen läßt sich bei Ersatz des Eg. durch Butter- oder Valeriansäure nur Fe^{II} einführen. Bei sicherem Ausschluß von Oxydationsmitteln erfolgt keine Umwandlung des Hämochromogenspektrums in das Hämatinspektrum. Die Bldg. des Hämochromogens aus Cl-Hämin erfolgt durch Red.-Mittel auch bei völliger Abwesenheit O-haltiger Verbb., weshalb von den beiden für diesen Vorgang möglichen Gleichungen: 1. Hämin minus OH = Hämochromogen, 2. Hämin plus H = Hämochromogen, die erste in Betracht kommt. Im Lichte dieser Tatsache werden die für das *Hämin* in Betracht kommenden Formeln mit 2- oder 3-wertigem Fe erörtert. (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 91—101. Prag, Dtsch. Univ.) GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Zur Kenntnis der Saproporphyrine. Fortsetzung der Untersuchung. Kopratoporphyrin als häufiges Produkt der Fäulnis von Fleisch und blutreichen Organen.* (Vgl. Ztschr. physiol. Chem. **147**. 184; C. **1926**. I. 144.) Die Aufarbeitung des Eg.-Ä.-Extraktes aus monatelang gefaultem Pferde- u. Ochsenfleisch führte zu einem Gemisch von Saprohämatinen u. Saproporphyrinen, deren Trennung nach den früher (vgl. SCHUMM, Ztschr. physiol. Chem. **164**. 143; C. **1927**. I. 2673) beschriebenen Methode erfolgte. Die Koproporphyrinfraktion enthielt in allen Verss. am wenigsten Farbstoff. Bei der Prüfung auf Koproporphyrin mit Hilfe der empfindlichen Br-Spektralprobe (vgl. MERTENS, S. 1986) ließ sich nur einmal eine geringe Menge *Koproporphyrin* nach-

weisen, die aber möglicherweise aus dem Bakteriengemisch stammt. In größerer Menge fand sich dagegen das dem Koproporphyrin spektr. ähnliche *Kopratoporphyrin* (Ztschr. physiol. Chem. **159**. 194; C. **1926**. II. 3052), daneben ein dem Hämatoporphyrin ähnlicher in Chlf. leichter l. Körper, das „*Saproporphyrin D*". Vf. vermutet, daß diese Porphyrinderivv. in den Verss. von H. FISCHER die Anwesenheit von Koproporphyrin vorgetäuscht haben u. daß somit jeder Beweis für die Existenz eines im Muskel enthaltenen Hämoglobin B fehlt. (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 3—9.) GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Zur Kenntnis der Saproporphyrine. Fortsetzung der Untersuchung. Ein neues Saproporphyrin.* I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) „Saproporphyrin D" entsteht bei langer Fäulnis von Fleisch u. Ochsenherzen u. beim Enteisenen der Saprohämatine aus gefaultem Blut. Zur Abscheidung aus dem Rohporphyringemisch wurde dessen äth. Lsg. durch wiederholtes Ausschütteln mit 0,1- u. 0,4%ig. HCl von Koproporphyrin u. Kopratoporphyrin befreit u. darauf mit 1%ig. u. 2%ig. HCl ausgezogen. Aus den salzsauren Lsgg. wurde das Porphyrin mit Na-Acetat nochmals in Ä. überführt, die äth. Lsg. säurefrei gewaschen u. mit 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 1 u. 2%ig. HCl fraktioniert, ausgezogen. Das Saproporphyrin findet sich in der 1%ig. HCl. Es konnte bis jetzt nur amorph erhalten werden u. wurde zur Reinigung aus Chlf. u. PAc. umgeschieden. In Eg. ist es l. In Ä. besitzt es ein ähnliches Spektrum wie Koproporphyrin, Hämatoporphyrin-Nencki, Acetylhämatoporphyrin u. die Methyläther des Hämatoporphyrin-Nencki. Chem. ist es ähnlich mit dem Kopratoporphyrin, jedoch nicht ident., da es in konz. H_2SO_4 u. Ä. stark abweichende Spektren gibt. Seine Löslichkeit in Chlf. u. in $^1/_{10}$-n. KOH u. das abweichende Verh. bei der Br-Spektralprobe, die es weder unmittelbar, noch nach vorherigem 1-std. Kochen mit 5%ig. KOH oder 25%ig. HCl gibt, unterscheiden es eindeutig von Koproporphyrin. Die Chlf.-Lsg. zers. sich im Sonnenlicht rasch unter Verfärbung u. Bldg. eines neuen Absorptionsstreifen in Rot bei 665,0. Die Lsg. in $^1/_{10}$-n. KOH zers. sich bei Besonnung unter Gelbfärbung. In 25%ig. HCl bewirkt das Sonnenlicht das Auftreten eines schmalen Streifens bei 610,0 oder 611,0 rotwärts vom Hauptstreifen (Unterschied von Meso-, Kopro- u. Kopratoporphyrin). (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 52—58. Hamburg, Univ. Eppendorfer Krankenh.) GUGGENHEIM.

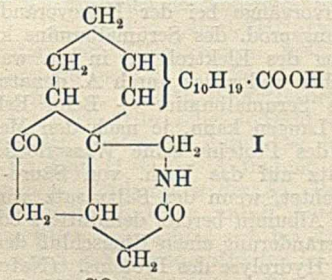
H. Fischer und **A. Treibs**, *Über Ätioxantho- und Mesoxanthoporphinogen.* XI. Mitt. *über Porphyrinsynthesen.* (IX. Mitt. vgl. FISCHER, HALBIG u. WALACH, LIEBIGS Ann. **452**. 268; C. **1927**. I. 2430.) Der Verlauf der Porphyrinsynthesen u. die BAEYERsche Spannungstheorie gibt der KÜSTERschen Porphyrinformel den Vorzug vor der indigoiden. Den im Modell ausgeprägten stärker gespannten Verhältnissen der Porphyrinogene entspricht experimentell das Verh. des *Mesoporphyrinogens* u. des *Mesoporphyrins*. Mesoporphyrin ist sehr stabil, sein Porphyrinogen zerfällt leicht beim Erhitzen. Porphyrinogen wird dagegen prakt. spannungsfrei, wenn ein saurer Pyrrolkern nach außen gedreht wird, sodaß nur noch 3 N-Atome nach innen zu stehen kommen. Hierdurch würde sich die Unfähigkeit des Porphyrinogens zur Komplexsalzbldg. erklären. Das KUHNsche Dihydrohämin läßt sich im Modell leicht konstruieren u. es erscheint möglich, daß gewisse synthet. Porphyrine, vielleicht auch das Protoporphyrin entsprechend dem Dihydrohämin 4 saure Pyrrolkerne enthalten.

Porphyrine nehmen bei der Oxydation mit PbO_2 in Chlf. in Ggw. von Eg. 4 Atome O auf unter Bldg. von krystallisierten gelben Prodd. Die *Xanthoporphinogene* genannten Körper, von denen das *Ätioxanthoporphinogen* am eingehendsten geprüft wurde, bilden mit Na-Amalgam u. Eg. Porphyrin zurück, die Rückbildung verläuft besonders gut beim *Mesoxanthoporphinogen*. Das Ätioxanthoporphinogen gibt keine GMELINsche Rk., zieht nicht auf Seide u. besitzt im sichtbaren u. ultravioletten Spektrum keine charakterist. Absorption. Komplexsalze entstehen nicht, dagegen ein Mono-K-Salz, ein HCl- u. HBr-Salz. Br gibt Perbromide mit 8 u. 4 Br. HJ bildet ein schwer l. J-Hydrat. Pd- u. Pt-Mohr reduzieren nicht in wss. Lsg. Beim trocknen Erhitzen erfolgt Zers. unter Bldg. von Pyrrolen. Mit Zn + Eg. entsteht ein farbloses, um 2 Atome ärmeres luftempfindliches Prod., welches mit Mg + Eg. oder mit Na-Amalgam + Eg. zu Ätioporphyrin reduziert wird. Xanthoporphinogen entsteht auch mit Hilfe von $Pb(CH_3COO)_4$, unter bestimmten Versuchsbedingungen entsteht ein *Dichlorätioporphyrin*. Die Xanthoporphinogene liefern mit Eg. + HBr in der Hitze eine komplizierte Rk. unter Bldg. verschiedener krystallisierter Farbstoffe. Die Bldg. der Xanthoporphinogene läßt sich nicht gut durch Eintritt von 4 Hydroxylen in die die 4 Methingruppen verbindenden Pyrrolkerne erklären. Dagegen spricht das oxydative u. reduktive Verh., das von dem der Porphyrine zu stark abweicht, das

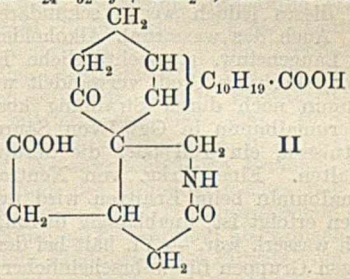
Fehlen von 6 nach ZEREWITINOFF bestimmbaren aktiven H-Atomen u. die nicht Überführbarkeit in Tetrahalogenderivv., das negative Verh. gegenüber Acylierungs- u. Alkylierungsmitteln. Ausgeschlossen erscheint auch die Anlagerung des O in Äthylenoxydbindung an die Doppelbindungen der Methingruppen, die Bldg. eines Tetraketons bzw. eines Diketonhydrates oder der Eintritt der Hydroxylgruppen in die β-Stellung der Pyrrolkerne. Vff. halten es für möglich, daß 2 O an 2 N sitzen u. 2 als tertiäre OH-Gruppen an C. Ein Übergang der Xanthoporphinogene in Porphyrine durch biolog. Rkk. (Fäulnis) ließ sich nicht dartun, wird aber ebenso wie die biolog. Bldg. von Xanthoporphinogenen aus Porphyrinen für möglich erachtet. — Die für die Synthese des Ätioporphyrins verwendeten gebromten Methene des Kryptopyrrols bestehen aus einem Methen I $C_{16}H_{23}N_2Br_3$, ll. in Chlf. u. einem Methen II, $C_{16}H_{22}N_2Br_4$, wl. in Chlf. von denen das erstere mit konz. $H_2SO_4 + HCO_2H$ leichter in das Porphyrin übergeht. Aus Methen I wurde die freie Base $C_{16}H_{21}N_2Br$ dargestellt. Methen II läßt sich in ein Br-ärmeres Prod. vom F. 215° überführen, das 2 Atome Br enthält. Es geht jedoch erst nach Behandlung mit Alkali in die freie Base $C_{16}H_{21}N_2Br$ vom F. 103° über. Mit Eg. + HBr entsteht daraus ein Br-Hydrat, der Körper vom F. 215°. Die freien Methene geben mit konz. H_2SO_4 keine Porphyrine, wohl aber auf Zusatz von Br. Aus dem Rohätioporphyrin läßt sich durch Fraktionieren mit HCl ein Monobromätioporphyrin abtrennen, das vielleicht in Beziehung zu dem l. c. beschriebenen Monooxyisoätioporphyrin steht. Bei der Bromierung des Ätioporphyrins entsteht Tetrabromätioporphyrinbromhydrat, indem ein Teil des Br perbromidartig gebunden ist. Bei der Bromierung werden 6 Atome Br verbraucht u. $^1/_2$ Mol. freier HBr gebildet, was besser zu der indigoiden Form des Ätioporphyrins stimmt als zur KÜSTERschen Formel, welche bei Bldg. des Br an die Methingruppen den Verbrauch von 8 Atomen Br u. die Bldg. von 2 Moll. freier HBr voraussetzt. Mit NaOH entsteht daraus ein Monobromätioporphyrin, das mit dem aus dem Rohprod. isolierten nicht ganz ident. ist. — *Ätioxanthoporphinogen*, $C_{32}H_{38}N_4O_4$. Bldg. bei der Einw. von 12 g PbO_2 auf 3 g Ätioporphyrin in 300 ccm Chlf. + 60 ccm Eg. Die Krystallisation erfolgt aus wenig Aceton + CH_3OH, zuletzt aus Aceton + W. Tief gelbe Octaeder mit 6 Mol. H_2O, blaßgelbe Rhomben mit 3 Mol. Krystallaceton. Kein F., Zers. bei 318° unter Bldg. von Pyrrolen. Hygroskop., elektr. Ll. in Aceton, Pyridin, CS_2, l. in A., CH_3OH, Essigestern, Eg., $(CH_3CO)_2O$, in $POCl_3$ mit roter Farbe, wl. in Chlf., Ä., Amyl-Ä., Anisol, h. Lg., h. Bzl., C_2H_5SH, unl. in W., PAe. Krystallograph. Messungen vgl. Original. Die methylalkoh. Lsg. absorbiert im Ultraviolett kontinuierlich ab 420 $\mu\mu$, das Violett absorbiert in verd. Lsg. bei λ 500 stärker als in konz. Lsgg. Die Lsgg. fluorescieren im ultravioletten Licht grünlich. Nach ZEREWITINOFF besitzt die Substanz 4,5 bis 4,75 Atome akt. H, bei Analysen des Na-Salzes 6,11 Atome. Na-Salz, $C_{32}H_{37}N_4O_4Na$, orangerote Nädelchen aus Aceton + CH_3OH, reagiert in wss. Lsg. alkal. Chlorhydrat, $C_{32}H_{39}N_4O_4Cl$, rote Nädelchen aus Aceton. Bromhydrat, $C_{32}H_{39}N_4O_4Br$, rote Nädelchen aus Aceton, leicht dissoziierbar mit W. Perbromid, $C_{32}H_{38}N_4O_4Br_8$, Bldg. bei der Einw. von fl. Br. Braune Krystalle. Verliert an der Luft Br unter Übergang in das ziegelrote $C_{32}H_{38}N_4O_4Br_4$. Nach dem Waschen mit Chlf. entsteht $C_{32}H_{37}N_4O_4Br$. Ätioxanthoporphinogen gibt positive EHRLICHsche Rk., enthält keine abspaltbaren Aldehydgruppen (Rk. mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol negativ). In konz. H_2SO_4 unverändert l., mit $(CH_3CO)_2O_2$ + Na-Acetat in der Hitze partielle Veränderung. Kein Salz mit $HOCl_4$ u. Pikrinsäure, keine Umsetzung mit $C_6H_5NHNH_2$, NH_2OH, C_6H_5COCl, CH_3COCl, CH_3J, $(CH_3)_2SO_4$, CH_3OH + HCl. Keine katalyt. Hydrierung durch Pt- u. Pd-Mohr. PCl_3, $SOCl_2$, PCl_5 u. $POCl_3$ bilden Chlorhydrat. Keine Einw. beim Erhitzen mit W. auf 220°. Mit Kaliummethylat entsteht das K-Salz, $C_{32}H_{37}N_4O_4K$, gelbe Krystalle, mit HJ + Eg., Bldg. von wl. J-Hydrat u. teilweise Aufspaltung zu Pyrrolen. Beim Erhitzen bis 350° Bldg. eines öligen Destillates, mit $HgCl_2$ + Na-Acetat zum Teil fällbar. Mit Diazobenzolsulfosäure Bldg. eines unl. braunen Azofarbstoffes u. eines l. grünstichigen Kuppelungsprod., das mit HCO_2H etwas Ätioporphyrin liefert. Mit Ozon in Chlf. entsteht wie beim Ätioporphyrin Oxalsäure neben NH_3 u. nicht definierten in W. unl., in NH_3 l. Oxydationsprodd. Bei der Oxydation entsteht Methyläthylmaleinimid mit Eg. + HNO_3 in der Kälte in einer Ausbeute von 2 Moll., beim Kochen mit rauchender HNO_3 entstehen etwas weniger als 2 Mol., mit PbO_2 in schwefelsaurer Lsg. ist die Ausbeute noch schlechter. Auch bei der Oxydation im Sonnenlicht erfolgt rasch Abbau unter Bldg. von etwas Methyläthylmaleinimid. Bei der Red. mit Zn + Eg. entsteht Reduktionsprod. $C_{32}H_{42}N_4O_2$, farblose 6-eckige Blättchen, die sich allmählich braun

färben. Zers. bei 297°, ab 250° Verfärbung, bildet kein Na-Salz, wohl aber ein HCl-Salz, $C_{32}H_{43}N_4O_2Cl$. Gelbe Nädelchen aus CH_3OH. Mit Na-Amalgam u. Eg. entsteht Ätioporphyrin. Fe u. Al reduzieren nicht, Mg bewirkt Pyrrolbldg. — Dichlorätioporphyrin, $C_{32}H_{36}N_4Cl_2$ entsteht als Nebenprod. bei der Oxydation von Ätioporphyrin mit $Pb(CH_3COO)_4$. Aus Chlf. u. CH_3OH braune Nadeln, geht nicht in 6%ig. HCl u. bildet ein blaugrünes HCl-Salz. F. 305° (Preglblock). Ä.-Spektrum: I 632,0, II 582,5, III 567,9, IV 535,0, V 503,5, Endabsorption 435; in 15%ig. HCl: 564,9, Endabsorption 542. — Monobromätioporphyrin, $C_{32}H_{37}N_4Br$, verbleibt in der äth. Lsg., wenn das in Ä. gel. Rohätioporphyrin mit 6%ig. HCl extrahiert wird. Schmetterlingsähnliche Zwillingskrystalle aus Chlf. + CH_3OH, F. 392°. Ä.-Spektrum: I 622,7, II 596,2, III 577,6, IV 567,9, V 532,1, VI 498,8, Endabsorption 430; in 15%ig. HCl: I 595,6, II 573,6, III 551,1. Das Ätioporphyrinbromhydrat, $C_{32}H_{40}N_4Br_2$ wird durch Schütteln mit NaOH leicht zerlegt, während Bromätioporphyrin unverändert bleibt. Bei der Bromierung von Ätioporphyrin mit Br in CCl_4-Lsg. entsteht HBr durch Abspaltung aus Tetrabromätioporphyrindibromhydrat. Der Br-Verbrauch bei der Bromierung des Ätioporphyrins u. Kryptopyrrols wurde quantitativ verfolgt. — Mit **Pützer**. Mesoxanthoporphinogendimethylester, $C_{36}H_{42}N_4O_8$. Darst. aus Mesoporphyrin wie beim Ätioxanthoporphinogen. Krystalle aus CH_3OH u. CH_3OH + W. F. 294,5°. — Mit **Halbig u. Wallach**. 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol bildet mit Br + $NaBrO_3$ in Eg. 2-Dibrommethyl-4-oxymethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol, $C_{12}H_{15}NO_5Br_2$, derbe Platten aus A. oder Eg. + W. F. 130—131°. Ll. in verd. Alkalien. Phenylhydrazon, $C_{18}H_{21}N_3O_5$, Octaeder, F. 199°, aus Alkohol. Hydrazon, $C_{12}H_{17}N_3O_5$, Stäbchen aus A. + W. F. 143° unscharf. Der Br-Körper bildet mit Zn + Eg. das Br-freie Carbinol $C_{12}H_{17}O_5N$. Prismen aus A. F. 132°, entsteht auch bei der katalyt. Hydrierung. In den meisten Solventien l., in Alkalien erfolgt Zers. unter NH_3-Entw. Acetylderiv. $C_{14}H_{19}NO_6$, Krystalle, F. 40°. L. in Ä. — Ident. mit obigem Carbinol ist 2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-4-oxymethylpyrrol, $C_{12}H_{17}O_5N$. Bldg. aus 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol bei der Oxydation mit H_2CrO_4 in Eg.. Prismen aus A. + W. Das Carbinol ist unzersetzt destillierbar u. reduziert sich nicht mit Na-, Zn- u. Al-Amalgam, Zn + Eg. oder Pt. HJ wirkt zerstörend. Beim Erwärmen mit Alkali erfolgt NH_3-Entw. unter Ringsprengung. α-Methylbromderivat, F. 130—131°, entsteht aus dem Alkohol durch Bromierung in Eg. mit 3 Moll. Br. (LIEBIGS Ann. **457**. 209—48. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

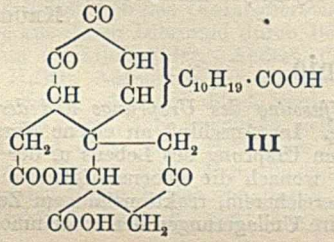
Martin Schenck und **Henry Kirchhof**, *Zur Kenntnis der Gallensäuren.* XVII. Mitt. (XVI. vgl. S. 441.) Durch Oxydation der *Ketolactamcarbonsäure* $C_{23}H_{35}NO_4$ (I) mit alkal. $KMnO_4$ entsteht die zweibas. *Ketolactamdicarbonsäure* $C_{23}H_{35}NO_6$ (II). Die bei der Oxydation der *Isobiliansäure* entstehende *Bilisoidansäure*, $C_{24}H_{32}O_9$ (III) (SCHENCK, Ztschr. physiol. Chem. **139**. 39; C. **1924**. II. 2053) verwandelt sich beim Erhitzen mit NaOH über eine vierbas. Säure in eine dreibas. $C_{24}H_{32}O_9$ + 2 H_2O, eine Umwandlung,



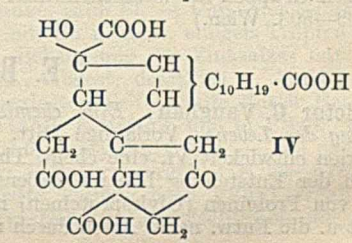
I



II

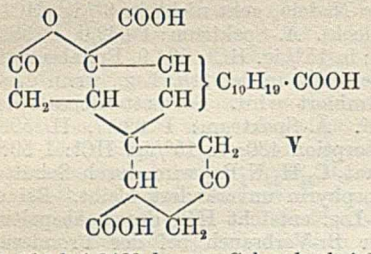


III



IV

die möglicherweise über IV zu V führt, entsprechend dem von BORSCHE u. FRANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 723; C. **1927**. I. 1959) formulierten Übergang von Biliansäure, $C_{24}H_{34}O_8$, in Ciliansäure, $C_{24}H_{34}O_{10}$. Der durch Benzilsäureumlagerung erfolgende Übergang von III in die Tetraoxycarbonsäure IV erfolgt in alkal. Lsg. schon langsam bei Zimmertemp. Möglicherweise handelt es sich auch bei III um eine Lactonsäure, welche in alkal. Lsg. langsam aufgespalten wird. — *Ketolactamdicarbonsäure* $C_{23}H_{25}O_6N$. Nädelchen aus Eg. + W., F. 277° (Zers.). Ausbeute 35% der verwendeten Ketolactammonocarbonsäure. — *Bilisoidansäure*, $C_{24}H_{32}O_9$ (III), sintert bei 230° u. zers. sich bei weiterem Erhitzen langsam. Das aus der neutralisierten Lsg. beim Ansäuern abgeschiedene Prod. sintert bei 230°, klares Aufschäumen bei 240°, weißlich getrübt bei 248°, braune Schmelze bei 272°. Es ist in starker Essigsäure leichter l. als die Ausgangssäure u. krystallisiert daraus bei längerem Stehen in kurzen schmalen Prismen. Bei längerem Erhitzen mit $^1/_{10}$-n. NaOH wird der für 4 Carboxylgruppen errechnete Wert nahezu erreicht, doch werden die neutralisierten Lsgg. beim Stehen allmählich wieder alkal., was als Lactambldg. gedeutet wird. Ein durch Erhitzen mit überschüssiger 5%ig. NaOH gewonnenes Prod. krystallisiert beim Ansäuern der wss. Lsg. in Nadeln. Sintern von 155° an, klares Aufschäumen bei 165°, weißliche Trübung bei 235—245°, klare braune Schmelze bei 275—277°. Zus. wahrscheinlich $C_{24}H_{32}O_9 + 2\,H_2O$ mit 3 titrierbaren Carboxylgruppen. (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 164—76. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.



Mona Spiegel-Adolf, *Physikalisch-chemische Analyse der Hitzeveränderungen der Proteine. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Reversibilität der Eiweißdenaturierung.* (Vgl. C. **1927**. II. 1485.) Zusammenfassung früherer physikal.-chem. Unterss. des Vf. über die Hitzeveränderungen von *Globulin, Serumalbumin* u. *Ovalbumin*. Vergleich der Löslichkeiten des genuinen u. des hitzeveränderten Globulins läßt schließen, daß ersteres beim Erhitzen vorwiegend eine Veränderung seiner endständigen Amino- u. Carboxylgruppen erfahren hat, die Peptidbindungen jedoch nur geringfügig modifiziert worden sind. — Die im Eiweißüberschuß hergestellte alkal. Lsg. des hitzekoagulierten Serumalbumins fällt bei Neutralisation nicht aus; durch Elektrodialyse wird aus ihr nur das Alkali quantitativ beseitigt, während das gesamte, durch die Hitzeeinw. ursprünglich wasserunl. gewordene Serumalbumin in Lsg. bleibt. Das durch Laugenbehandlung umgewandelte Denaturierungsprod. unterscheidet sich weder in physikal.-chem., noch in biolog. Hinsicht von genuinem Albumin; die Hitzeveränderung läßt sich also auf chem. Wege rückgängig machen. Bei Ovalbumin gelang dieses jedoch wegen sekundärer Abbauvorgänge bei der Hitzeveränderung nicht. Auch das wasserunl. Alkoholdenaturierungsprod. des Serumalbumins konnte durch Laugeneinw. u. nachträgliche Entfernung des Elektrolyten in ein wasserl., hitzekoagulierbares Prod. verwandelt werden, aber weder das durch A. denaturierte Ovalbumin noch durch Strahlung koaguliertes Serumalbumin. — Beim Erhitzen von Serumalbumin in Ggw. von Säuren oder Laugen kann, je nach den Mengenverhältnissen, ein Teil oder die Hauptmenge des Proteins seine Wasserlöslichkeit beibehalten. Eine Wrkg. von Neutralsalzzusatz auf das Verh. von Säure- oder Laugenalbumin beim Erhitzen wird nur beobachtet, wenn der Salzzusatz vor dem Erhitzen erfolgt ist, unabhängig davon, ob das Albumin bereits denaturiert oder ob es noch wasserl. war. — Vf. hält bei der Hitzeveränderung einen Ringschluß der endständigen Gruppen für wahrscheinlicher als eine Hydrolyse des Proteins. (Naturwiss. **15**. 799—803. Wien.) KRÜGER.

E. Biochemie.

Victor C. Vaughan, *Eine chemische Auffassung des Ursprungs und der Entwicklung des Lebens.* Vorläufige Mitt. Vortrag. Im Anschluß an eigene Verss. an Bakterien entwickelt Vf. eine chem. Theorie vom Ursprung des Lebens u. der Arten u. von der Entstehung höherer Lebensformen, wonach die Lebenstätigkeit auf der Ggw. von Proteinen (Glykoproteinen) in energiereicherem, reaktionsfähigem Zustand beruht u. die Entw. neuer Arten durch molekulare Umlagerungen der Proteinmolekeln

unter dem Einfluß der Umwelt zustandekommt. (Chem. Reviews **4**. 167—88. Washington.) KRÜGER.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von **Emil Abderhalden.** Abt. 1, Teil 2, Hälfte 1, H. 4 <Schluß>. Abt. 4, Tl. 4. H. 7 <Schluß>. Abt. 9, Tl. 1, Hälfte 2, H. 4. Abt. 11, Tl. 3, H. 6 = Lfg. 240—243. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1927. 4⁰.

1. Chemische Methoden. Tl. 2, Allg. chem. Methoden, Hälfte 1, H. 4 <Schluß>.
Josef Halberkann: Acylieren, Acetalieren. — Titel u. Inh.-Verz. zu Abt. 1. Tl. 2, Hälfte 1. (S. 863—1138, XX S.) = Lfg. 240, M. 16.—.

4. Angewandte chemische u. physikal. Methoden. Tl. 4, Untersuchungen von Geweben u. Körperflüssigkeiten. A. Blut u. Lymphe. H. 7 <Schluß>.
Arno Ed. Lampé: Methodik d. Gewinng. von Exsudaten u. Transsudaten. **Robert E. Mark:** Einige amerikan. Mikromethoden zur Blutanalyse. Titel u. Inh.-Verz. zu Abt. 4. Tl. 4 u. Sachreg. zu Abt. 4, Tl. 3 u. 4. (S. 1491—1552, XX S.) = Lfg. 241. M. 4.50.

9. Methoden der Erforschung d. Leistungen d. tierischen Organismus. (S. 661 bis 702) = Lfg. 242. M. 2.50.

11. Chemische, physikalische u. physikalisch-chemische Methoden zur Untersuchung des Bodens u. der Pflanze. Tl. 3. Ernährg. u. Stoffwechsel d. Pflanzen, H. 6.
Julius Stoklasa: Biochem. Methoden auf d. Gebiete d. Pflanzenhygiene. **Hermann Thoms:** Die Phytochemie als Hilfsmittel zur Lösg. phylogenet Fragen. (S. 865 bis 997.) = Lfg. 243 M. 7.—.

E_2. Pflanzenchemie.

Janet W. Brown, *Chemische Studien zur Physiologie der Äpfel. VI. Korrelation zwischen den mineralischen Bestandteilen und anderen Eigenschaften bei Äpfeln.* Grüne Äpfel zeigen ein geringeres Trockengewicht, geringeren Gesamtaschen- u. K-Gehalt, niedrigeren p_H-Wert u. höheren N-Gehalt als gelbe u. rote Äpfel. Hohe p_H-Werte zeigen größeren Gesamtaschen- u. K-Gehalt an. Direkte Beziehungen bestehen zwischen dem Gehalt an K u. Phosphat, Phosphat u. Fe, Phosphat u. der Acidität. K u. Fe, sowie K u. die Acidität verhalten sich entgegengesetzt. Zwischen N-Gehalt u. dem Gehalt an mineral. Bestandteilen bestehen keine Beziehungen. (Ann. of botany **41**. 127—37; Ber. ges. Physiol. **40**. 780—81. London, imp. coll. of science a. technol. Ref. WALTER.) HAMBURGER.

Hermann Matthes und **Paul Schütz**, *Über das fette Öl des Mutterkorn* (*Secale cornutum*). Das untersuchte Mutterkornöl zeigte grünliche Fluorescenz. Bei 16⁰ schieden sich feste Bestandteile ab. $D._{[20]}$ 0,9210, n_{D20} = 1,4694, Jodzahl nach v. HÜBL 70,09, Verseifungszahl 195,4, Polarisation im 1-dm-Rohr 10,5⁰. Durch Verseifen mit alkoh. KOH, Ausschütteln mit Ä., Verdampfen desselben, Zerlegen der Seife mit verdünnter H_2SO_4, Aufnahme der Fettsäuren mit Ä., Waschen mit W., Trocknen mit $NaHSO_4$, Abdampfen des Ä. u. Erwärmen des Rückstandes im CO_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz wurden 95,94% wasserunl. Fettsäuren erhalten. F. 40,5—41⁰, n_D^{40} = 1,4550, HÜBLsche Jodzahl 70,46, $[\alpha]_D^{15}$ = 2,74. Darst. des Äthylesters der Fettsäuren u. Best. seiner Acetylzahl = 72,7. Die Trennung der Fettsäuren in feste u. fl. erfolgte nach dem Bleisalz-Alkohol-Verf. von TWITSCHELL; 28,79% feste u. 70,24% fl. Fettsäuren wurden gefunden. Die fl. Fettsäuren hatten n_D^{40} = 1,4602, HÜBLsche Jodzahl 98,12 u. mittleres Mol.-Gew. 290. Bromierung der ungesätt. Fettsäuren durch Lsg. in einem Gemisch von Eg. u. Ä. u. Zufügen einer Brom-Eg.-Lsg. (1 + 2). Aufnahme der durch W. ausgeschiedenen Bromide mit Ä., Trocknen u. Verdampfen des Ä. Bei Behandlung des Bromidgemisches mit PBzn. blieb ein auch in h. PBzn. unl. fl. Anteil zurück, der sich als *Oxyölsäuredibromid* erwies. Aus der PBzn.-Lsg. schied sich bei starker Abkühlung Tetrabromid ab, wonach *Linolsäure* in den Fettsäuren enthalten ist. Nach dem Eindunsten des Filtrats vom Tetrabromid hinterblieb das *Ölsäuredibromid* als braune, zähe Fl. — Darst der reinen *Oxyölsäure* aus ihrem Dibromid durch Behandeln mit Zn u. A. u. einigen Tropfen $PtCl_4$-Lsg. am Rückflußkühler. Abdest. des Ä. u. Behandlung des Zinksalzes mit W. u. verd. H_2SO_4, Aufnahme der Fettsäure mit Ä., Abdest. desselben u. Verseifen mit alkoh. KOH. Aus der durch verd. H_2SO_4 zerlegten Seife wurde durch Reinigung mit Ä. die reine Säure gewonnen, gelbbraune, zähfl. Fettsäure, unl. in PBzn. n_D^{20} = 1,4721, Mol.-Gew. 298,6, HÜBLsche Jodzahl 85,6, Acetylzahl 142,9. — Die nach dem Verf. von TWITSCHELL abgeschiedenen festen Fettsäuren ergaben F. 56—57⁰. Zerlegung der festen Fettsäuren durch fraktionierte Fällung nach PEBAL ergab Fettsäurefraktionen mit F. von 54,5—58,7⁰. Fraktionierte Krystallisation aus absol.

A. ergab Fraktionen mit F. von 56,4—58,2, aus P.-Bzn. wurden 3 Hauptfraktionen erhalten: F. 61°, Mol.-Gew. 257,8; F. 58,5°, Mol.-Gew. 261, u. F. 54°, Mol.-Gew. 264,9. — Es werden ferner die Unters.-Ergebnisse eines anderen Mutterkornöls mitgeteilt. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 541—46. Königsberg, Univ.) L. JOSEPHY.

A. Kiesel, A. Beloserski und **S. Skworzow**, *Versuch einer chemischen Charakterisierung von Eiweißstoffen reiner Linien.* Die verschiedenen Rassen von Erbsen u. Bohnen wiesen zwar nach Hydrolyse, bei der colorimetr. Best. ziemlich bedeutende Unterschiede im Gehalt an *Histidin* u. *Tyrosin* auf, jedoch halten Vff. es noch nicht für erwiesen, daß tatsächlich eine chem. Verschiedenheit der Proteine bei den entsprechenden Rassen vorliegt. (Zurnal eksperimental'noj biologii i. mediciny **4**. 538—46. [russ.]; Ber. ges. Physiol. **40**. 781. Moskau, polytechn. Museum. Autoref.) HAMB.

A. Kiesel und **A. Charitonowa-Cholodkowskaja**, *Zur Charakteristik der Weizenproteine.* Es wurden der Gesamt- u. NH_2-Stickstoff, die opt. Aktivität u. die Tropfenzahl von *Gliadin-* u. *Gluteninlsgg.* aus verschiedenen Weizenrassen untersucht. (Zurnal eksperimental'noj biologii i. mediciny **4**. 548—50 [russ.]; Ber. ges. Physiol. **40**. 781. Saratow, Univ. Autoref.) HAMBURGER.

James Moir, *Vorläufige Untersuchung der Farben einheimischer Blumen.* Die Abhandlung enthält die Absorptionsspektren von *Anthocyanfarbstoffen* u. ihrer Glucoside u. von Flavonolfarbstoffen in neutralen, sauren u. alkal. Lsgg. Eine Reihe von Blüten werden auf spektroskop. auf ihren Geh. an Farbstoffen untersucht. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. South African chem. Inst. **10**. Nr. 2. 36—47.) OSTERTAG.

Heinrich Schulze und **Gottfried Berger**, *Zur Kenntnis der Akonitalkaloide. Untersuchung der Alkaloide von Aconitum Stoerckianum Reichenbach.* Die untersuchten Knollen von Aconitum Stoerckianum Reichenbach hatten einen Gesamtalkaloidgeh. von 0,48%. Darst. der Rohbasen durch Extraktion mit 94,5%ig. A. u. Verarbeitung nach dem Verf. des D. A.-B. zur Darst. von Fluidextrakten. Entfernung von Rohrzucker, Öl u. Fett. Fällung der Hauptbase durch NH_3. Durch Behandeln des Filtrats mit Ä. wurde noch ein ätherl. Körper isoliert in Form eines gelben amorphen Pulvers in getrocknetem Zustande. Durch Schütteln mit Chlf. Isolierung eines chloroforml. Anteils, ein braunes, hygroskop. Pulver bildend. — Reinigung des Hauptalkaloids durch Umkrystallisieren aus Ä.; es zeigte krystalline Struktur, gelbliche Farbe, F. 191,5 (Aconitin MERCK F. 198°). Die Base zeigte die gleichen physiol. Wrkgg. wie das Aconitin. Aus Holzgeist umkrystallisiert bildete sie glänzende, gelbliche Prismen ohne Krystallfl. Darst. des *chlorwasserstoffsauren Salzes* der Hauptbase durch Aufschlämmen mit h. W. u. tropfenweises Zufügen von 35%ig. HCl. Durchsichtige Krystalle mit 3,5 Moll. Krystallwasser; F. 155—158°. Das analog mit 48%ig. HBr hergestellte *bromwasserstoffsaure Salz* bestand aus Rhomben mit Krystallwasser, F. 198—203°. Darst. des *jodwasserstoffsauren Salzes* der Hauptbase mittels 57%ig. HJ unter Zufügen von H_2S-W. Gelbliche, derbe Prismen, F. 221—224°, schwer l. in W. Von den beiden ersten Salzen wurde eine Halogenbest. ausgeführt. Das *Perchlorat* der Hauptbase, dargestellt durch Lsg. der Base in 10%ig. Essigsäure u. Fällung mit 10%ig. Na-Perchloratlsg., bildet weiße Prismen, F. 229°. Best. des Halogens erfolgte nach der Nitromethode. Starke Ähnlichkeit des Salzes mit Akonitinperchlorat. — Die opt. Unters. des *salzsauren Salzes* ergab $[\alpha]_D^{27} = -47,73°$. — Die Unters. der *ätherl. Nebenbase* ergab, daß ein bromwasserstoffsaures Salz dieser Base sich nicht herstellen ließ. Bei dem Vers. der Darst. des Perchlorats wurde ein amorpher, hellbrauner Firnis erhalten, der sich als Ätherbase erwies. Spaltung der Ätherbase durch Lsg. in A. u. Erhitzen mit $^1/_2$-n. alkoh. KOH, Auftreten eines methylaminartigen Geruches. Die *Spaltbase* bildete nach Extraktion der Fl. mit Ä., Abdest., Trocknen u. Zerreiben ein amorphes, bräunliches Pulver, dessen Hydrobromid sich bei 198° verfärbte, F. 205°. Die fast gleichen Werte gelten für das Hydrobromid aus Aconitum Napellus. Bei der Unters. der *Spaltfl.*, aus der durch Extraktion mit Ä. die Spaltbase gewonnen worden war, wurden Benzoesäure u. Essigsäure als Spaltkörper gefunden. Die Untersuchungsresultate ergeben in Aconitum Stoerckianum also dieselben Alkaloide wie in Aconitum Napellus. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 524—41. Halle, Univ.) L. JOSEPHY.

Lloyd B. Dickey, *Avocado und Vitamine.* Im Gegensatz zu anderen Angaben zeigte sich bei Tierverss., daß die Avocadofrucht kein *Vitamin C* enthält. (Science **65**. 15. San Francisco, Stanford Med. School.) BEHRLE.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

F. E. Lloyd und **V. Úlehla**, *Die Rolle der Zellwand in der lebenden Zelle, untersucht an Hand der auxographischen Methode.* Auf Grund der Tatsache, daß einige Pflanzenzellen wie Pollenkörner u. Zellen von Phaseolus odoratus, Hyphen von Basidiobolus ranarum, Apicalzellen von den Algen Cladophora, Vaucheria, Bornetia usw. in saurem Medium aufspringen, wurde die Permeabilität verschiedenartiger Pflanzenzellen für Säure untersucht. Die Unters. der Pollenkörner von *Phaseolus* ergab starke Permeabilität für HCl selbst in starker Verdünnung. Dasselbe ergab sich für Methylrotlsg. u. Jodlsg. — Außer dem Spezialfall der Pollen wurden n. Pflanzenzellen an der Alge Postelsia palmaeformis untersucht u. die Beziehung der Zellwand zur Turgescenz u. Saugkraft der Zelle festgelegt. Das hierbei angewendete Verf. bestand in der auxograph. Methode nach MAC DOUGAL, nach welcher die in 1 Minute stattfindenden Volumänderungen der Zellen in alkal. oder sauren Lsgg. verschiedener Konzz. in linearer Dimension automat. angezeigt werden. Von den zahlreichen Verss. wurden die in reinem Seewasser, reinem dest. W., reinen Glucose- oder Rohrzuckerlsgg. genauer beschrieben u. die Resultate der verschiedenen Konzz. von hyperton. Lsgg. bis zu reinem dest. W. angegeben. — Beim Sterben der Zellen zeigten sich ähnliche Veränderungen wie im Protoplasma auch in der Zellwand. (Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **20**. Sect. V. 45—73. 1926. Mc Gill Univ.) L. JOSEPHY.

Walter Mevius, *Calciumion und Wurzelwachstum.* Die Arbeit enthält eine Versuchsreihe über die Abhängigkeit der Entw. der Wurzeln in Abhängigkeit von dem Ca-Ion u. vom p_H-Wert der Nährlsg. Es wurde sowohl das Verh. kalkfeindlicher wie kalkfreundlicher Pflanzen untersucht. Bei der kalkfeindlichen Pinus Pinaster entwickelten sich bei günstiger p_H die Wurzeln gleich gut in Ca-freien wie in Ca-haltigen Lsgg. Wegen der vielen Einzelheiten, die Giftwrkg. von $MgSO_4$, KCl, K_2SO_4 oder die Vertretungsmöglichkeiten von $Ca^{\cdot\cdot}$ durch $Sr^{\cdot\cdot}$ muß auf die Originalarbeit im Jahrb. f. wiss. Botanik, Band 66, H. 2, S. 183—253 verwiesen werden. (Ber. ges. Physiol. **40**. 782—83.) HELLMERS.

Henry W. Popp, *Einfluß der Lichtintensität auf das Wachstum der Sojabohnen und seine Beziehung zur Autokatalysatorentheorie des Wachstums.* Die graph. Darst. der Wachstumsgeschwindigkeit während der Entwicklungsperiode zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit einer monomolekularen autokatalyt. Rk. Zunächst wachsen die Pflanzen langsam, bis sie genügend Blattfläche entwickelt haben. Mit Beginn der photosynthet. Ernährung setzt eine beträchtliche Wachstumssteigerung ein, die bis zur Blütenbldg. anhält. Ist diese Entwicklungsphase erreicht, so hört das Längenwachstum auf, da nunmehr alle verfügbaren Assimilate zur Ausbildung der Blüten u. Früchte verbraucht werden. (Botanical Gazette **82**. 306—19. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 49—50. Ref. BRAUNER.) HAMBURGER.

A. Strobel und **K. Scharrer**, *Das Jod als Pflanzennährstoff.* Im Gegensatz zu den Ausführungen von WRANGELL (vgl. Naturwiss. **15**. 70; C. **1927**. I. 1327) teilen Vff. mit, daß bei Freilandsdüngungsverss. an Zuckerrüben mit Jodgaben von 0,251 kg bis 2,511 kg J als $NaJO_3$/Hektar bei den mit J gedüngten Parzellen im Vergleich zur Gründüngung bei Wurzeln u. Blättern der Zuckerrüben ein Vielfaches an J festzustellen war. Dasselbe ergab sich bei Joddüngung von Spinat u. verschiedenen Kulturpflanzen. Durch Zugabe von J erfolgt also eine beträchtliche Jodanreicherung in der Pflanze, wobei jedoch das J nicht unbedingt ein Pflanzennährstoff sein muß. (Naturwiss. **15**. 539. Weihenstephan b. München, landw. Hochsch.) L. JOSEPHY.

André Grandsire, *Der Mechanismus von chlorophyllfreien Blättern.* (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences **181**. 1168; C. **1926**. I. 3162.) Panachierte Blätter sind stets wasserreicher u. oft auch an mineral. Substanzen reicher, folglich auch ärmer an organ. Substanzen als n. chlorophyllhaltige Blätter; ihre Trockensubstanz enthält reichlich l. N, l. Phosphate u. Sulfate. In der Vegetationszeit nimmt der Geh. an Alkalisalzen zu, bei grünen Blättern vermehrt sich dagegen der Ca-Geh. Der große Geh. an l. Salzen erklärt den hohen osmot. Wert der panachierten Blätter. Ähnliche Merkmale zeigen auch die heterotrophen Phanerogamen. (Ann. des sciences natur., botan. **8**. 221—98. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 48. Ref. WALTER.) HAMBURGER.

A. B. Beaumont und **G. J. Larsinos**, *Assimilation gebundenen Stickstoffs durch Havannatabak.* Aus Verss. über die Assimilation verschiedener Arten gebundenen Stickstoffs durch Havannatabak ergab sich schnelle Assimilation des Harnstoffstickstoffs in unveränderter Form. Jedoch war bei Behandlung mit $NaNO_3$ oder $Ca(NO_3)_2$

schnelleres Wachstum der Pflanzen zu bemerken als mit Harnstoffstickstoff. (Science **66**. 237.) L. JOSEPHY.

L. E. Goester, *Pharmakognostische Probleme. III. Sekrete und Exkrete.* Besprechung der bisherigen Theorien u. Annahmen über Entstehung u. Aufgabe dieser Stoffe für die Pflanze. Entgegen TSCHIRCH glaubt Vf., daß die äth. Öle usw. vom Protoplasma gebildet u. mittels der resinogenen Schleimschicht unter Emulgierung durch die Zellwand befördert werden. Auch sind diese Sekrete u. Exkrete nicht nutzlose Abfallstoffe, sondern für das Pflanzenleben zweifellos wichtig, wenn auch diese Bedeutung noch nicht vollständig aufgeklärt ist. (Pharmac. Weekbl. **64**. 1001—16.) GROSZFELD.

J. Houget, André Mayer und **L. Plantefol**, *Über eine besondere Form von biologischer Oxydation.* Das Moos Hypnum triquetrum oxydiert Oxalsäure in Ggw. von O_2 unter geeigneten Bedingungen völlig. Es existiert ein Konz.-Optimum, in welchem das Moos kultiviert werden muß. Die Erscheinung ähnelt den Oxydationsphänomenen bei Oxydationen durch akt. Oberflächen etwa wie bei Kohle, nur daß die Wrkg. des Mooses viel intensiver ist. (Compt. rend. Acad. Sciences **185**. 304—06.) HAMBURGER.

I. S. Falk und **R. W. Harrison**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Viscosität von Bakteriensuspensionen.* Erhöhung der Viscosität zeigt sich in p_H-Zonen in der Nähe des isoelektr. Punktes, wo die Bakterien ausgesprochene saure oder alkal. Agglutination zeigen. Die Viscosität der Bakteriensuspensionen ist eine Funktion der Konz. Vermehrte Viscosität scheint auf einer Volumvermehrung in der dispersen Phase zu beruhen, die bei der Bakterienagglutination auftritt u. auf dem Einschluß von W. in den Klumpen der agglutinierten Partikel. Die Wrkg. der $[H^{\cdot}]$ auf die Viscosität scheint auf den Mechanismus zurückzuführen zu sein, mit Hilfe dessen dieses Ion den Dispersionsgrad u. Agglutinationsgrad der Bakterien beeinflußt. (Journ. of bacteriol. **12**. 97—123. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 127. Chicago, Univ. Ref. KNORR.) HAMBURGER.

J. Dufrénoy, *Über die Nitritbildung durch Verticilliaceen in Reinkultur.* Gebildetes Nitrit wird durch die DENIGES-Rk. — Bldg. von Nitroso-Antipyrin in saurer Lsg. — nachgewiesen, oder durch die MILLON-ALMENSche Rk. — Rosafärbung bei Zusatz einiger Tropfen von folgender Lsg.: 1 g Phenol, 4 ccm H_2SO_4, 100 ccm dest. W., 3,5 g HgO, 20 ccm Essigsäure, 100 ccm dest. W. (Bull. Soc. Chim. biol. **9**. 935—36.) HAMB.

Hiroshi Tamiya, *Ein neuer Apparat zur fortlaufenden Untersuchung von physiologischen Veränderungen in Bakterienkulturen.* Vf. gibt eine Art von Kulturkolben an, bei denen der Fehler — Veränderung des Koeffizienten: Oberfläche zu Volumen — ausgeschaltet ist. (Journ. of bacteriol. **12**. 125—32. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 127. Tokyo, Univ. Ref. WAMOSCHER.) HAMBURGER.

Giuseppe Mazzetti, *Ein Nährboden mit hämolysiertem Blut.* 10 ccm Kaninchenblut, das durch Herzpunktion unter asept. Bedingungen gewonnen wird, wird mit Glasperlen defibriniert, sodann mit 90 ccm Aq. dest. versetzt. 3 ccm dieser Lsg. zu 6 ccm steriler Fleischbrühe von $p_H = 7{,}2—7{,}4$ zugesetzt, ergeben einen durchsichtigen Nährboden, in dem sich die Vermehrung eingeimpfter Keime leicht an der durch sie verursachten Trübung der Lsg. verfolgen läßt. (Atti d. reale accad. dei fisiocrit. in Siena Ser. **10**. 349—53; Ber. ges. Physiol. **40**. 836. Ref. PLATTNER.) HAMBURGER.

F. M. Burnet, *Die Wirkung von Cyaniden auf Bakterien.* Zu den cyanempfindlichen Bakterien gehören u. a. Staphylus aureus, Bac. dysent. Shiga, Bac. coli; zu den cyanunempfindlichen z. B. Streptococcus acidi lact. u. Enterococcus. Die Empfindlichkeit gegen Cyan ist derjenigen gegen H_2O_2 sehr ähnlich. Die wachstumshemmende Wrkg. des Cyans beruht vor allem auf einer Erniedrigung der oberen Grenze des Oxydationspotentials, in dem das betreffende Bacterium sich entwickeln kann. (Journ. of pathol. a. bacteriol. **30**. 21—38; Ber. ges. Physiol. **41**. 127—28. Ref. MAYSER.) HAMBURGER.

Raúl Wernicke und **Inés Dortzenbach**, *Oligodynamische Wirkung des Silbers.* (Anales Asoc. quim. Argentina **15**. 138—47. — C. **1927**. II. 116.) R. K. MÜLLER.

A. Berthelot und **G. Amoureux**, *Über die Autoelimination von Ammoniak in Bakterienkulturen.* Durch Zusatz von überschüssigem $MgSO_4$ u. Alkaliphosphaten wird eine Autoelimination von NH_3 erreicht u. damit einer zu starken, das Wachstum hemmenden Alkalisierung des Kulturmilieux vorgebeugt. (Bull. Soc. Chim. biol. **9**. 932—34. Inst. Pasteur.) HAMBURGER.

V. Kryžanowskij, *Über die Biochemie des Diphtheriebacillus und des tierischen Eiweißes.* Die äußeren Eiweißfraktionen — das *Fibrinoglobulin* u. das *Albumin* —

reagieren mit den Diphtheriebazillensubstanzen unter Bldg. von Toxinen, die mittleren — das *Englobulin* u. das *Pseudoglobulin* — bilden Antigene, welche fähig sind, beide Toxine zu neutralisieren. Das Fibrinoglobulin reagiert unter Toxinbldg. mit dem Virulenzfaktor, das Albumin mit dem Toxigenitätsfaktor. Die intermediären Eiweißfraktionen, welche Mischungen je zweier benachbarter Fraktionen darstellen, besitzen die reaktiven Eigg. der einen wie der anderen Nachbarfraktion. Die chem. Affinität der Diphtheriebazillensubstanz zu den Globulinen ist bedeutend größer als zum Albumin. (Journ. de microbiol. **4.** 87—98 [russ.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 129. Autoref.) HAMB.

Hans v. Euler, Hermann Fink und **Harry Hellström**, *Über das Cytochrom in Hefezellen.* II. (I. vgl. Ztschr. physiol. Chem. **164.** 69; C. **1927.** I. 3096.) In Suspensionen von Ober- u. Unterhefe wurden die Absorptionsspektren des Atmungspigmentes *Cytochrom* in reduzierter u. oxydierter Form photographiert u. die erhaltenen Spektrogramme in Absorptionskurven dargestellt. Bei der untersuchten Oberhefe *R* war die selektive Absorption der reduzierten Form viel stärker ausgeprägt als bei Unterhefe. Trockenpräparate von Oberhefe zeigten sich fast ebenso cytochromreich wie die frische Oberhefe selbst; Trockenunterhefe zeigte dagegen schwächere selektive Absorption als die frischen Zellen. Für eine zahlenmäßige Best. des Cytochroms in Hefe wurden Richtlinien besprochen. Die Verss. deuten auf gewisse Beziehungen zwischen *Katalasewrkg.* u. Cytochromgehalt, indem die cytochromreiche Trockenhefe in einer Reihe von Beststt. H_2O_2 energischer zerlegte als Trockenhefe mit unbedeutendem Cytochromgehalt. Mit Hilfe der spektrograph. Methode wurden die Lichtabsorptionskurven des Pyridinhämochromogens u. des unbeständigen Hefenhämochromogens bestimmt. In Pyridinextrakten von Hefe wurde der *Hämochromogengehalt* quantitativ ermittelt durch Berechnung der Konz. aus der selektiven Lichtabsorption im Spektrum beim Absorptionsmaximum 557 $\mu\mu$. Als Standard dienten dabei die Absorptionswerte $\Delta \log J$ von Hämochromogen-Pyridinlsgg. bekannten Gehaltes. Die Fehlergrenze betrug 2—7%. Der Hämochromogengehalt betrug bei Oberhefe 7,58—6,99, bei Unterhefe 8,16—8,31, bei Koprohefe 10,7 mg auf 1 kg frischer Hefe berechnet. Die Werte nähern sich den früher (vgl. EULER u. FINK, Ztschr. physiol. Chem. **162.** 272; C. **1927.** I. 2555) aus den mikrochem. Fe-Beststt. errechneten. Bei der Unterhefe fehlte im Spektrum des reduzierten Cytochroms der Absorptionsstreifen bei etwa 6040 Å.-E. (Ztschr. physiol. Chem. **169.** 10—51. Stockholm, Univ.) GUGGENHEIM.

Alfred Gottschalk, *Über den Chemismus der Vergärung von Glykogen und Stärke durch maltasefreie Hefe.* (Vgl. Wchschr. Brauerei **43.** 487; C. **1927.** I. 304.) *Glykogen* wird durch den Saccharomyces Ludwigii, der frei von Maltase u. Maltozymase ist, in Ggw. von Co-Zymase (Kochsaft aus Unterhefe) bis zu 82,2% vergoren, während unter den gleichen Bedingungen *Amylopektin* nur zu 21,4 bzw. 26,6% vergoren wird. Die Gärung geht über *Glucose* als Zwischenstufe, ohne daß dabei Maltose auftritt. Die Vergärung der labilen Glucosemodifikation ist an die Anwesenheit der Co-Zymase geknüpft u. führt über die Stufe des Zymophosphates. (Ztschr. physiol. Chem. **168.** 267—73. Stettin, Städt. Krankenh.) HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

Jitsuichi Kume, *Experimentelle Studien über die Überproduktion (Intoxikation) des Pankreas-Hormons sowie dessen Ausfall. Insulin*injektion löst beim n. Tier eine abnorm große Produktion des Pankreashormons aus unter gleichzeitig vermehrter Acetessigsäure-, Oxybuttersäure u. Milchsäurebldg. Der Blutzucker soll zum großen Teil unter Ketonsäurebldg. zum Schwinden gebracht werden. Die Resultate bauen sich auf Beststt. nach vom Vf. besonders ausgearbeiteten Mikrobestimmungsmethoden für Acetaldehyd, Acetonkörper, Milchsäure u. Glykogen auf. (Fukuoka-Ikwadaigaku-Zasshi **20.** 1—42. u. dtsch. Zusammenfassung 1—2. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 57. Ref. LESSER.) HAMBURGER.

S. Igura, *Über den Einfluß des Kohlenoxyds und des Cyankalis auf die Funktion der Schilddrüse.* In CO lebten mit Schilddrüse gefütterte Ratten wesentlich kürzer, schilddrüsenlose unbedeutend länger als n. Tiere. Bei KCN-Vergiftung lebten die schilddrüsenlosen Ratten um die Hälfte länger als die n. Tiere. (Folia endocrinol. japon. **2.** 533—44. u. dtsch. Zusammenfassung 22. [1926 Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 100. Ref. FROMHERZ.) HAMBURGER.

Ernst Laqueur, E. Dingemanse, P. C. Hart und **S. E. de Jongh**, *Über das Vorkommen weiblichen Sexualhormons (Menformon) im Harn von Männern.* Vff. fanden im Harn von Männern einen Stoff, der eine charakterist. Eigenschaft weiblichen

Sexualhormons hat u. ein regelmäßiger Bestandteil des n. erwachsenen Mannes ist. (Klin. Wchschr. **6.** 1859. Amsterdam, Univ.) FRANK.

M. Nikolajew, *Zur Frage des Vorhandenseins des weiblichen Geschlechtshormons in der sogenannten Ovarialflüssigkeit.* Injektion von 3—6 ccm von Ovarial- oder Follikelfl. von Kühen ruft an der weißen Maus keinen deutlichen Östrus hervor. (Ztschr. ges. exp. Medizin **57.** 214—20. Leningrad, Pharmakol. Instst. der Mil.-Med. Akademie.) MEIER.

Ch. Champy und **Th. Keller**, *Über die Uterus- und Brustentwicklung nach Injektion von Ovarialhormon.* Die Verss. zeigen, daß es keinen Unterschied zwischen den Entwicklungsphänomenen der Brunst- u. Graviditätsperiode gibt. Eine Beziehung zwischen cytolog. Struktur der Organe u. der Ggw. der einerseits in Follikeln u. Placenta, andererseits im corpus luteum existierenden Hormonen besteht nicht. Die Möglichkeit einer ebenso großen Entw. der männlichen Brustdrüse wie der weiblichen Drüse besteht. (Compt. rend. Acad. Sciences **185.** 302—04.) HAMBURGER.

Vilém Laufberger, *Versuche über die Wirkung des Insulins.* IV. Mitt. (II. u. III. vgl. Ztschr. ges. exp. Medizin **50.** 754 u. 761; C. **1926.** II. 1433.) *Insulin* hat keinen Einfluß auf die Fettbldg. aus Kohlehydraten, auf die spezif.-dynam. Wrkg. von Peptonzufuhr per os, auf die Verbrennung von A. u. Glucose. Der von BURN entdeckte Antagonismus von Insulin u. *Pituglandin* beruht auf der gehemmten Kohlehydratverbrennung durch Pituglandin. (Spisy lékařské faculty Masarykovy university v. Bruě **4.** 1—23 u. engl. Zusammenfassung 24—26. 1926. [Tschech.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 56—57. Ref. LESSER.) HAMBURGER.

Theodor Weiß, *Koma diabeticum und Insulin.* Im Praekoma sind durch Insulinbehandlung alle Patienten zu retten, aus dem voll ausgebildeten Koma mit Bewußtlosigkeit konnten nur 25% gerettet werden. Eine gleichzeitige Infusion von Calorose erwies sich als günstig. (Dtsch. Arch. klin. Med. **156.** 226—42. Dresden-Johannstadt, Innere Abt. des städt. Krankenhauses.) MEIER.

M. Guardabassi, *Die anfängliche Blutzuckersteigerung nach Insulin.* Subcutane Insulininjektionen, besonders bei intraperitonealer Verabreichung, erhöhen den Blutzuckergehalt. Diese Erscheinung tritt bei schilddrüsenlosen Tieren gar nicht oder doch kaum auf, aber um so deutlicher bei n., mit Schilddrüse gefütterten Tieren. Entfernung der Nebennieren, sowie ihre Erkrankung hindert nicht das Auftreten der initialen Hyperglykämie, die auch bei Diabetikern deutlich zu Tage tritt. Bei kastrierten Tieren findet sie sich nicht. (Ann. d. fac. di med. e chir. **29.** 147—77. 1926; Ber. ges. Physiol. **41.** 86. Perugia, Univ. Ref. LAQUER.) HAMBURGER.

Harry Schäffer, **Else Bucka** und **Kurt Friedländer**, *Über die Einwirkung des Insulins und der Hypoglykämie auf das menschliche Herz.* Im Elektrokardiogramm werden bei Insulinbehandlung Änderungen der Frequenz, Überleitungsstörungen am Herzen nachgewiesen, die von der Höhe des Blutzuckers unabhängig sind. Verlängerung der Anspannungszeit, Extrasystolen u. Bradykardie treten mit Senkung des Blutzuckerspiegels auf. (Ztschr. ges. exp. Med. **57.** 35—67. Breslau, Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

Z. Kubozono, *Zur Frage der Insulinwirkung auf die Kontraktion der isolierten glatten Muskelorgane.* Die vom Vf. früher festgestellte hemmende Wrkg. auf den isolierten Kaninchenuterus oder das durchströmte Herz ist für Insulin nicht spezif., da das zur Sterilität benutzte *Trikresol* sowie stark verd. Säuren vom gleichen p_H wie die benutzten Insulinlsgg. die gleiche Wrkg. zeigen. (Folia endocrinol. japon. **2.** 221 bis 233 u. dtsch. Zusammenfassung 43—44. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 143. Ref. LAQUEUR.) HAMBURGER.

A. Schmidt und **R. Saatčian**, *Einfluß des Insulins auf den morphologischen und chemischen Zustand des Blutes.* (Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny **4.** 353 bis 377. 1926. [Russ.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 86. Ref. TAUSK.) HAMBURGER.

Isidor Greenwald, *Über das fragliche Auftreten von Methylguanidin im Blute parathyreoidektomierter Hunde. Methylguanidin* konnte im Gegensatz zu Behauptungen von PATON u. SHARPE weder im Blut parathyreoidektomierter Hunde, noch in defibriniertem Schafblut oder Serum nachgewiesen werden. (Quart. journ. of exp. physiol. **16.** 347—50; Ber. ges. Physiol. **41.** 83. New York, Roosevelt hosp. Ref. POOS.) HAMBURGER.

Noël Paton und **J. S. Sharpe**, *Bemerkung zu Isidor Greenwalds Mitteilung: „Über das fragliche Auftreten von Methylguanidin im Blute parathyreoidektomierter Hunde“.* (Vgl. vorst. Ref.) Begründung der Richtigkeit ihrer Methode zum Nachweis

des *Methylguanidins* im Blute, das bei Hunden mit Tetania parathyreoipriva einen vermehrten Geh. an Methylguanidin aufweist. (Quart. journ. of exp. physiol. **16.** 351; Ber. ges. Physiol. **41.** 83—84. Ref. POOS.) HAMBURGER.

E. J. Bigwood und **A. Wuillot**, *Beitrag zum Studium des „freien Zuckers" des Blutplasmas.* (Vgl. Compt. rend. Soc. Biologie **96.** 410. **97.** 186. 187; C. **1927.** I. 2562. II. 1162.) Hefe wirkt auf Glucose in gleicher Weise, unabhängig davon, ob sich Glucose in einem Plasma-, Serum- oder rein wss. Milieu befindet. Der unfermentierbare Rest im Blutplasma bei n. Glykämie ist unabhängig von der Nahrung, bei Hyperglykämie nicht vermehrt u. nicht eine Folge der Vers.-Technik. Wahrscheinlich handelt es sich um Körper vom Typ der gluciden Äther u. besonders um Ketozucker, vielleicht um Körper der lactacidogenen Gruppe. (Bull. Soc. Chim. biol. **9.** 867—83.) HAMBURGER.

Kuwashi Tomita, *Über die Kataphorese von Blutkörperchen, Spermatozoen, Hefepilzen und Parasiteneiern.* Untersucht wurde die *Kataphorese* von Erythrocyten, Leucocyten, Spermatozoen vom Menschen u. vieler Tierarten; die Kataphorese ferner von Saccharomyces, von Eiern von Oxyuris, Ascaris usw. Alle untersuchten Zellen wanderten in der mittleren Fl.-Schicht zur Anode. Auf die entgegengesetzte Wanderung in der unteren Schicht, die leicht zu einer falschen Beurteilung der Wanderungsrichtung führen kann, wird ausdrücklich hingewiesen. Der Zeitunterschied im Wanderungsbeginn an Anode u. Kathode wechselt. Die Kataphoresegeschwindigkeit ist am größten bei den Erythrocyten, dann kommen die Spermatozoen, zuletzt die Bakterien. (Acta scholae med. univ. imp. Kioto **9.** 237—65. 1926; Ber. ges. Physiol. **41.** 1—2. Ref. JOCHIMS.) HAMBURGER.

Carlo Brentano, *Klinische und experimentelle Untersuchungen über Hämolyse durch Gallensäure und ihre Hemmung durch Serum.* Bei intravenöser Injektion von Gallensäuren, die beim Gesunden eine geringe Hämolyse bewirkt, tritt bei Patienten (Milzerkrankungen, Anämie) diese nicht ein. Dieses beruht nicht auf einer vergrößerten Resistenz der Erythrocythen, da in vitro die Resistenzbreite der Blutkörperchen bei Normalen u. Kranken etwa die gleiche ist. Die hemmende Wrkg. des Serums der Gallensäurehämolyse ist bei zahlreichen Kranken (maligne Tumoren, entzündliche Krankheiten) herabgesetzt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **57.** 234—52. Frankfurt a. M., Med. Univ.-Klinik.) MEIER.

R. A. Hickling, *Einfluß verschiedener toxischer und chemischer Reizmittel auf die zirkulierenden Leukocyten.* Die allgemeine Leukocytose im Beginn scheint mehr von den chemotakt. Substanzen der Bakterien als von der Gewebsschädigung abhängig zu sein. Aber in der späteren Periode scheint der Grad der Gewebsschädigung maßgeblich zu sein für die Zusammensetzung des weißen Blutbildes. (Folia haematol. **33.** 199—210; Ber. ges. Physiol. **41.** 78. London, Charing cross hosp. Ref. SCHÖNHEIMER.) HAMBURGER.

Alfred Pettersson, *Die Beziehung der β-Lysine der Sera zu den bactericiden Leukocytenstoffen.* β-Lysine nennt Vf. die wärmebeständigen Serumbakteriolysine, die weder mit den bactericiden Stoffen von Leukocyten noch mit den das inaktive Serum reaktivierenden Leukocytenbestandteilen ident. sind. (Acta med. scandinav. **65.** 562—65. Ber. ges. Physiol. **41.** 133.) HAMBURGER.

S. Nakamura, *Über die Beziehung der Schilddrüsenfunktion und der fermentativen Wirkungen des Blutserums.* Verfütterte Schilddrüsensubstanz vermindert beim Kaninchen das *Trypsin* des Blutserums, *Antitrypsin* u. *Lipase* nehmen zu. Schilddrüsenexstirpation vermindern den Trypsin-, Antitrypsin- u. Lipasengehalt. (Folia endocrinol. japon. **2.** 87—119 u. dtsch. Zusammenfassung 6—7. 1926. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41.** 99—100. Ref. SCHÖNHEIMER.) HAMBURGER.

Karl Boytinck, *Über die Ausnützung der Salabrose im tierischen Organismus.* Bei Fütterung von Hunden mit Salabrose wird in den ersten Tagen der Fütterung kein Glukosan im Stuhl gefunden, bei Eintreten von Durchfällen bleiben ca. 50% in den Faeces. Bei intraperitonealer Applikation läßt sich im Urin kein Glukosan nachweisen. (Dtsch. Arch. klin. Med. **156.** 72—79. Würzburg, Med. Klin.) MEIER.

Sandmeyer, *Über „Glukhorment" von von Noorden gegen Diabetes.* Günstiger klin. Bericht . Nach Verabreichung von *Glukhorment* sinkt bzw. verschwindet der Harnzucker, der Blutzucker wurde trotz erheblicher Steigerung der Brotmenge nicht erhöht. Der Harn blieb zuckerfrei, als das Horment 2 Tage ausgesetzt wurde. Durch Horment kann bei insulinvorbehandelten Fällen das Insulin nach u. nach teilweise oder ganz ersetzt werden. Bei Gaben von nicht mehr als 3 Tabletten pro Tag wurde das Präparat wochenlang gut vertragen. Hypoglykäm. Erscheinungen wurden nicht

beobachtet. (Klin. Wchschr. **6**. 1856—59. Berlin-Zehlendorf, Sanatorium f. Zuckerkranke.) FRANK.

H. Hirsch-Kaufmann und **A. Heimann-Trosien**, *Synthalinbehandlung diabetischer Kinder.* Vff. schließen aus ihren klin. Verss., daß bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln *Synthalin* auch bei Kindern mit Erfolg angewendet werden kann. Die Einstellung auf das Mittel soll nur in klin. Beobachtung erfolgen. (Klin. Wchschr. **6**. 1855—56. Breslau, Univ.) FRANK.

J. William Buchanan, *Einige Einschränkungen von Warburgs Theorie über die Rolle des Eisens bei der Atmung.* Vf. stellt zwischen WARBURGS Theorie über den Mechanismus der Oxydationen in der Zelle u. den wirklichen, beobachteten Vorgängen eine weitgehende Verschiedenheit fest. Die nach WARBURG in zerstörten u. unversehrten Zellen gleiche O_2-Absorption wird in Wirklichkeit durch mechan. Zerstörung der Zellstruktur weit herabgesetzt. Auch die Wrkg. der Anästhetica, die nach WARBURG die Oxydationen in der Zelle herabsetzen sollen, ist in manchen Fällen entgegengesetzt. $^1/_{1000}$-n. u. $^1/_{2000}$-n. KCN haben fast die gleiche Wrkg. auf den O_2-Verbrauch von Planaria dorotocephala, u. obgleich $^1/_{1000}$-n. KCN tötlich wirkt innerhalb einiger Stunden, bleibt doch noch ein O_2-Verbrauch von etwa 10% des n., wonach die nach WARBURG (vgl. Biochem. Ztschr. **136**. 266; C. **1923**. III. 1061) spezif. negative katalyt. Wrkg. der Cyanide nicht zutrifft. Nach Entfernung von Planaria aus einer KCN-Lsg., in der ihr O_2-Verbrauch um etwa 50% herabgesetzt war, stieg der O_2-Verbrauch während der ersten Stde. über den n. Der Anstieg ist unabhängig von der Dauer der KCN-Depression. Diese Tatsache ist ebenfalls mit WARBURGS Theorie nicht in Einklang zu bringen. Nach Ansicht des Vfs. ist die Universalität des Fe bei biol. oxydativen Vorgängen nicht bewiesen. (Science **66**. 238—39. Yale Univ.) L. JOSEPHY.

A. Golf und **G. Birnbach**, *Ein Fütterungsversuch mit Jodkali an Zibben- und Hammellämmern.* JK in geeigneter Dosis bewirkt bei Lämmern Gewichtszunahme, weitere Wrkgg. sind noch nicht sicher gestellt. (Dtsch. landwirtschaft. Tierzucht **31**. 209—210; Ber. ges. Physiol. **41**. 52. Leipzig. Univ. Ref. HONCAMP.) HAMBURGER.

Géza Petényi, *Über den Nachweis von Vitaminreserven im menschlichen Organismus.* Verss. an Säuglingen zeigen, daß sich im menschlichen Organismus der wasserl. Wachstumsfaktor, genügende Einfuhr vorausgesetzt, in einer für mehrere Monate hinreichenden Menge als Reservestoff deponieren kann. (Monatsschr. f. Kinderheilk. **35**. 252—60; Ber. ges. Physiol. **41**. 56. Budapest, Weißes-Kreuz-Kinderspit. Ref. ARON.) HAMB.

R. Hamburger und **Fr. Zeis**, *Prüfung auf B-Vitamin im prophylaktischen Taubenversuch.* Aus den Verss. über den prophylakt. Wert von *B-Vitaminpräparaten* ergeben sich als Schutzdosen für Tauben für *Hevitan* ca. 0,15 g, für *Leominose* ca. 0,2 g, für *Furunkulin* 0,4—0,5 g, für Bäckerhefe mit 28% Trockensubstanz ca. 0,56 g u. für *Drypan* ca. 0,75 g. (Jahrb. f. Kinderheilkunde **115**. 3. Folge **65**. 177—84; Ber. ges. Physiol. **41**. 55. Ref. HENTSCHEL.) HAMBURGER.

Guido Guerrini, *Ernährung mit vitaminfreien und autoklavierten Nahrungsmitteln.* Die Verss. ergeben, daß das Autoklavieren nicht nur die *Vitamine* inaktiviert, sondern auch sonst Schädigungen bewirkt, so daß die bei Verwendung autoklavierter Nahrungsmittel beobachteten Schädigungen nicht allein auf die Inaktivierung der Vitamine zurückzuführen sind. (Boll. d. soc. ital. di biol. sperim. **2**. 103—10; Ber. ges. Physiol. **41**. 54. Ref. WASTL.) HAMBURGER.

E. Miyake, *Über die Blutgase, besonders über die Beziehung derselben zur inneren Sekretion bei Tieren, die an Vitamin A- oder B-Mangel leiden.* Die beobachteten Veränderungen der Blutgase ähneln denjenigen von Kaninchen nach Exstirpation der Schilddrüse oder der Keimdrüsen. (Folia endocrinol. japon. **2**. 593—641 u. dtsch. Zusammenfassung 23—24. 1926. [Japan]; Ber. ges. Physiol. **41**. 56. Ref. SCHOEN.) HAMB.

R. Wakabayashi, *Studien über den Einfluß der Schilddrüse auf den Purinstoffwechsel.* I. Mitt. *Über den Einfluß der Darreichung und der Exstirpation der Schilddrüse auf den Purinstoffwechsel des Hundes. Thyreoidea*fütterung bewirkt eine steigende Zunahme des Gesamt-N im Urin. Die Ausscheidung des Allantoin-, Harnsäure- u. Purinbasen-N im Harn ist nicht nur in der absoluten Menge, sondern auch im prozentualen Verhältnisse zum Gesamt-N gesteigert. Nach Schilddrüsenexstirpation nimmt die Gesamt-N-Ausscheidung auffallend ab. (Folia endocrinol. japon. **2**. 415 bis 450 u. dtsch. Zusammenfassung 17—19. 1926. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 60—61. Kioto, Kais. Univ. Ref. BARKAN.) HAMBURGER.

R. Wakabayashi, *Studien über den Einfluß der Schilddrüse auf den Purinstoffwechsel.* II. Mitt. *Über den Purinstoffwechsel des Menschen bei Funktionsstörung*

der Schilddrüse. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Hyperthyreose oder besonders BASEDOWschen Krankheit nimmt die Ausscheidung des Gesamt-N, der Harnsäure u. der Purinbasen im Urin zu. Beim Hypothyreoidismus ist im Urin eine kleinere Menge des Gesamt-N u. der Purinbasen als n. zu konstatieren, während der Harnsäuregehalt n. Werte aufweist. (Folia endocrinol. japon. **2**. 478—511 u. dtsch. Zusammenfassung 20—21. 1926. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 61. Kioto, Kais. Univ. Ref. BARKAN.) HAMBURGER.

W. E. Burge, George C. Wickwire, A. M. Estes und **Maude Williams**, *Untersuchung über die Reizwirkung der Aminosäuren auf den Zuckerstoffwechsel mit Berücksichtigung ihrer optischen Aktivität.* Der Zuckerverbrauch von Paramäcien wird durch Zusatz von opt. inakt. Aminosäuren nicht verändert, durch Zusatz opt. akt. erhöht, z. B. d,l-Isoleucin keine Wrkg., d-Isoleucin erhöht um 100%. Ähnlich wird Spirogyra beeinflußt. (Journ. biol. Chemistry **74**. 235—39. Urbana, Univ. of Illinois, Dep. of Physiol.) MEIER.

A. Cernikow und **B. Bajandurow**, *Anwendung einiger physikalisch-chemischer Ergebnisse bei der Analyse des Salivationsreflexes.* Alkalien u. schwache Säuren rufen eine Verminderung der Salivation hervor, anorgan. Säuren in höherer Konz. einen Anstieg mit folgendem Abfall. Organ. Säuren rufen nur in hohen Konzz. eine Speichelabsonderung hervor. Charakterist. für alle Säuren ist eine Kurve mit einem ansteigenden u. einem abfallenden Zweig. Salze üben nur eine schwache speichelabsondernde Wrkg. aus. Nichtelektrolyte rufen keine Salivation hervor. Als aktiven Anteil der Elektrolyte ist das H-Ion zu betrachten. Die Anionen beeinflussen die Permeabilität der Zungenschleimhaut, am meisten das OH-Ion. Durch Änderung der Schleimhautpermeabilität, z. B. durch Ca-Applikation wird die salivationserregende Wrkg. der Säuren herabgesetzt. Mg wirkt antagonist. zum Ca. OH-Ionen steigern die Permeabilität derart, daß die inaktiven Ca- u. Mg-Ionen eine stimulierende Wrkg. auf die Speichelabsonderung ausüben. (Žurnal eksperimental'noj biologii i mediciny **4**. 396 bis 416 u. dtsch. Zusammenfassung 417—18. 1926. [Russ.]; Ber. ges. physiol. **41**. 69. Ref. JOCHIMS.) HAMBURGER.

Giuseppe Sunzeri, *Über die Entstehung des Harnstoffs im Organismus.* I. *Die Bildung des Harnstoffs bei der Durchströmung der Leber und während der Autolyse.* Verss. an Hunden sprechen für die Fähigkeit, aus Stoffen des Drüsenparenchyms Harnstoff neu zu bilden. Mit fortschreitender Autolyse der Leber findet eine sich steigernde Neubildung von Harnstoff statt. (Ann. di clin. med. e di med. sperim. **16**. 207—23. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 60. Palermo, Univ. Ref. SCHULZ.) HAMB.

Y. Kotake und **K. Ichihara**, *Vorläufige Mitteilung über die Ausscheidung der Kynurensäure in der Galle.* Nach subcutaner Zufuhr von 2 g *Tryptophan* an einen Gallenfistelhund konnten aus der Galle 0,0610 g, aus dem Harn 0,3572 g *Kynurensäure* vom F. 267—268° isoliert werden. Ein anderer analoger Vers. lieferte aus der Galle 0,2327 g, aus dem Harn 0,1842 g. (Ztschr. physiol. Chem. **169**. 1—2. Osaka, Med. Akademie.) GUGGENHEIM.

G. Maccone, *Das Wismut in der Therapie.* Angaben über die in der Therapie verwendeten Wismutpräparate. Beschreibung der Anwendungsweise dieser Präparate u. deren Wirkungsmechanismus. (Boll. chim. farmac. **66**. 514—16.) OTT.

Kurt Steindorff, *Über die Wirkung zweier Isomeren des Dichloräthylens auf die Hornhaut des Tierauges.* Beide *Dichloräthylen*isomeren trüben im Narkosevers. die Hornhaut des Hundes; mit der Cis-Form kann die Trübung nur einmal, mit der trans-Form mehrmals erzeugt werden. Die Unterschiede in den physikal. u. chem. Eigg. beider Körper äußern sich auch in verschiedenen pharmakolog. Wrkgg., die schon durch so geringfügige Unterschiede in der Lagerung der Atome u. Atomgruppen merkbar beeinflußt wird. Trotz der Analogie in der Atomgruppierung verhalten sich Malein- u. Fumarsäure gerade umgekehrt wie die Isomeren des Dichloräthylens, von denen die trans-Form giftiger ist. (v. GRAEFES Arch. f. Ophth. **118**. 385—90; Ber. ges. Physiol. **41**. 140—41. Ref. STEINDORFF.) HAMBURGER.

Seiichi Hasegawa, *Die pharmakologische Wirkung von β-Indoläthylamin. β-Indoläthylamin* besitzt neben der peripheren auch eine zentral angreifende vasoconstrictor. Wrkg. (Folia pharmacol. japon. **4**. 216—32 u. dtsch. Zusammenfassung 12—14. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 141. Ref. FROMHERZ.) HAMBURGER.

Michele Mitolo, *Die photodynamische Wirkung des Eosins auf das isolierte Rückenmark von Bufo. Eosin* wirkt vorwiegend auf die nervösen Elemente der ventralen Hälfte des Rückenmarks (graue Substanz der Vorderhörner). Direkt am Rückenmark

appliziertes Eosin weist photodynam. Merkmale auf. (Arch. di fisiol. **24**. 343—81. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 105. Rom, Univ. Ref. GAMPER.) HAMBURGER.

A. Hahn, *Untersuchungen über physiologisch wichtige Pyrimidinderivate.* (Vgl. Ztschr. Biol. **85**. 275; C. **1927**. I. 1023.) Hefezellen enthalten eine *Cytosindesamidase* zur Überführung von Cytosin in Uracil, ebenso wird durch Bacterium coli *Cytosin* in *Uracil* übergeführt, das aber selbst ebensowenig wie Thymin verändert wird. Organbreie von Warmblütern sind wirkungslos gegenüber allen 3 Pyrimidinderivv. Im lebenden Organismus werden Cytosin u. Uracil sicher schwerer (wenn überhaupt) als die Purinabkömmlinge der Nucleinsäuren abgebaut. Es wird versucht, ll. Verbb. des Pyrimidins, *synthet. Glykoside* der *Isocytosin*reihe herzustellen. (Sitzungsber. d. Ges. f. Morphol. u. Physiol. **37**. 1—3; Ber. ges. Physiol. **41**. 125—26. Ref. PEISER.) HAMBURGER.

Nobuharu Kitamura, *Pharmakologische Reaktionen der Aortenstreifen von Kaninchen. Adrenalin. Physostigmin, Digitalin, Arsenit* u. *Ba* wirken auf Aortenstreifen kontrahierend, dagegen *Strychnin, Cocain, Pilocarpin, Atropin* u. *Chinin* erschlaffend, während *Coffein* u. *Chloralhydrat* beide Wrkgg. wahrnehmen lassen, Nicotin ohne Einfluß ist. (Folia pharmacol. japon. **4**. 76—78. [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 144. Autoref.) HAMBURGER.

Léon Binet und **J. Verne**, *Histophysiologische Untersuchungen über das Schicksal von in das subcutane Gewebe injizierten Ölen.* Die injizierten Öle tier. oder pflanzlicher Herkunft verschwinden nur sehr langsam aus dem subcutanen Gewebe. Die Resorption von Pferdefett nimmt noch eine viel längere Zeit in Anspruch als die von pflanzlichen Ölen. Histolog. ist die Rk. des benachbarten Gewebes eine sehr intensive. Es beteiligen sich daran teils Blutzellen, teils u. vornehmlich fixe Bindegewebsstellen, die die Fettropfen umgeben u. oft geradezu eine Art Cystenwand um diese bilden. Diese Zellen beteiligen sich aktiv an der Resorption des Öles, die mit einer Saponifikation einhergeht. (Ann. d'anat. pathol. et d'anat. norm. méd.-chir. **4**. 1—8; Ber. ges. Physiol. **41**. 25. Ref. ARNDT.) HAMBURGER.

Theo. C. Burnett, *Die Wirkung von Leberextrakt auf Enten.* Leberextrakt, dessen Blutdruckwrkg. auf den blutdrucksenkenden Substanzen, *Histamin* u. *Cholin* zu beruhen scheint, ist gegenüber Enten prakt. ohne Wrkg., weil Enten gegen blutdrucksenkende Substanzen unempfindlich sind. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **24**. 132—33. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 143. Berkeley, Univ. of California. Ref. HILDEBRANDT.) HAMBURGER.

F. Sioli und **R. Neustadt**, *Avertin (E 107) in der Psychiatrie.* Vff. sehen im *Avertin* ein Mittel, das bei erregten Geisteskranken schnell u. sicher wirkt, tiefen Schlaf hervorruft, einen stundenlangen Nachschlaf verursacht u. bei einer Dosierung von 0,1 g pro kg Körpergewicht ungefährlich ist. Unangenehme Nebenerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Klin. Wchschr. **6**. 1851—52. Düsseldorf-Grafenberg, Provinzial-Heilanstalt; Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

S. Loewe, *Exhalationsnarkotica oder Operationsschlafmittel?*. Die Vor- u. Nachteile der neuen *Avertin*-Narkose werden erörtert. Den sehr heterogenen Bedürfnissen einer Operationsnarkose wird man am ersten gerecht durch eine kombinierte Narkose aus einer Vordosis passenden Zuführungsweges, die eine schnelle Abkürzung oder Überspringung der Exzitation ermöglicht u. aus einem Exhalationsnarkoticum, das auf dem Unterbau der Vordosis die Vollnarkose schafft. Zur Vornarkose kann ein beliebiges intravenöses Schlafmittel oder gefahrlos inhalierbares Rausch- oder N-Narkoticum genommen werden, für die Vollnarkose muß aus Gründen der „Steuerung" ein Exhalationsnarkotikum Verwendung finden. Solche Kombinationsnarkosen sind nicht mehr als neu zu bezeichnen. (Klin. Wchschr. **6**. 1848—50. Dorpat, Univ.) FK.

Johanna Neu und **Hans Neu**, *Erfahrungen mit Paraffinöltherapie in der Kinder- und Frauenpraxis.* Bei Verstopfungen u. als Gleitmittel für den Stuhl bewährte sich am besten *Paraffinal*-Weil, ein in Emulsionsform gebrachtes Paraffin. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 1696—97. Frankfurt a. M.) FRANK.

Robert Eibuschitz, *Vorsicht mit Eudokal.* Klin. Bericht über Schädigungen durch *Eukodal.* Auf die Möglichkeit einer Gewöhnung an Eukodal wird durch Anführung eines typ. Falles erneut hingewiesen. (Wien. klin. Wchschr. **40**. 1231. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

Gottfried Eismayer, *Die Behandlung unregelmäßiger Herztätigkeit mit Chinidin.* Ausführliche Besprechung der Literatur. Bei selbst beobachteten Fällen gelingt es

in ca. 25%, die Arythmia perpetua für längere Zeit zum Verschwinden zu bringen. (Dtsch. Arch. klin. Med. **156**. 182—99. Heidelberg, Med. Klinik.) MEIER.

Mary Stuart Mac Dougall, *Über die Wirkungen eines veränderten Blutzuckergehaltes bei Vogelmalaria.* Eine Steigerung des Zuckergehaltes im Blut wirkt auf die Entw. der Parasiten günstig, eine Verminderung des Blutzuckers durch Insulinapplikation ist für die Parasiten unvorteilhaft. (Amer. Journ. Hygiene **8**. 635—47. JOHN HOPKINS Univ. u. AGNES SCOTT College.) HAMBURGER.

Shozo Mikami, *Gleichzeitige Bestimmung von Blutzuckergehalt, Gasen und Alkalinität des Arterienblutes während Kohlenoxydvergiftung.* Nach subcutaner CO-Injektion u. bei Vergiftung durch CO-Inhalation sanken der O_2- u. CO_2-Geh. des Blutes bei Kaninchen unter gleichzeitiger Steigerung des Blutzuckers. In allen Fällen sank der p_H-Wert des Blutes, aber nur für kürzere Zeit als der O_2-Geh. Tödliche CO-Vergiftungen führten bei zunehmendem Sinken von O_2, CO_2 u. p_H bis zum Tod. Injektion von Alkalien verhinderte den CO_2-Verlust u. die Blutzuckersteigerung. (Tohoku journ. of exp. med. **8**. 237—77; Ber. ges. Physiol. **41**. 87. Sendai, Univ. Ref. SCHOEN.) HAMB.

Shozo Mikami, *Einfluß des Insulins auf den Kohlensäuregehalt des arteriellen Blutes und den Blutzuckerspiegel bei mit Kohlenoxyd vergifteten Kaninchen.* Die durch CO erzeugbare Hyperglykämie wird durch gleichzeitige Insulingaben verhindert, ebenso die dabei auftretende CO_2-Verminderung. Der O_2- u. CO-Geh. des Blutes wird nicht beeinflußt. (Tohoku journ. of. exp. med. **8**. 278—83; Ber. ges. Physiol. **41**. 87. Sendai, Univ. Ref. LAQUEUR.) HAMBURGER.

Alexander O. Gettler und **Arthur Tiber**, *Der Alkoholgehalt des menschlichen Hirns. Seine Beziehung zur Vergiftung.* Der n. A.-Geh. des menschlichen Hirns beträgt 0,0025% der Hirnmasse. Bei Leuten, die A. genossen haben, beträgt der Geh. 0,005 bis 0,6%. Abnorme physiolog. Erscheinungen machen sich bei einem Geh. von mehr als 0,1% bemerkbar. Der Grad der Betrunkenheit ist nach Ansicht des Vf. nicht abhängig von der Menge des genossenen A., sondern vom gegenwärtigen Geh. des Hirns an A. Bei den A.-Toleranten ist die Fähigkeit, den A. schnell zu oxydieren, in hohem Grade entwickelt, so daß es zu keiner A.-Anhäufung im Hirn kommt. Nur der Teil des A., der der Oxydation entgeht, übt seine Wrkg. aus, gleichviel ob die betreffende Person an A. gewöhnt ist oder nicht. (Arch. of pathol. a. laborat. med. **3**. 218—26; Ber. ges. Physiol. **41**. 140. New York, Bellevue a. allied. hosp. Ref. BLUHM.) HAMB.

G. v. Pannewitz, *Zur Pathogenese und Therapie des Röntgenkaters.* Die Entstehung des Röntgenkaters ist auf eine Verarmung des Körpers an NaCl u. Reizung des vegetativen Nervensystems zurückzuführen. Die NaCl-Verarmung wird mit NaCl-Zufuhr ausgeglichen, zur Bekämpfung der Vagusreizung erwies sich *Lobelin* als wirksamstes Mittel. (Münch. med. Wchschr. **74**. 1624—25. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

Montrose T. Burrows, *Die Wirkung von Vitaminernährung auf das Krebswachstum.* Das Wachstum der Krebszellen beruht nach Ansicht des Vf. auf einer gestörten cellulären Ausbalancierung von *Vitamin A* (*Ergusia*) u. *Vitamin B* (*Archusia*) an einer bestimmten Stelle des Organismus, auf einem Mangel des n. überschüssigen Vitamins A oder auf einem Überschuß von Vitamin B. Demnach kann man durch eine Vitamin A-reiche Nahrung retardierend auf das Tumorwachstum einwirken. Das Vitamin B wirkt verschieden, je nach der Konz. Während es in geringer Konz. ohne Wrkg. ist, bewirkt es in mittlerer Konz. die Ausdifferenzierung der Zellen, in höherer Konz. den Verlust von Differenzierung u. Wachstum, in noch höherer Konz. Zelldegeneration. So wirken die Röntgenstrahlen nach Ansicht des Vf. dadurch, daß reichliche Mengen Vitamin B in Freiheit gesetzt werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **24**. 88—90. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 35. St. Louis, Washington univ. school of med. Ref. CASPARI.) HAMBURGER.

A. H. Roffo und **R. López Ramírez**, *Über die toxische Wirkung der Tumoren und Organe des Huhns.* Der Extrakt des Roustumors u. der Leber eines n. Huhnes verändert den Blutdruck von Hunden nicht. Der Tumorextrakt eines Huhnes verursacht, Hühnern eingespritzt, schwere Störungen. (Bol. del inst. de med. exp. **2**. 877—82. 1926. [Span.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 34. Autoref.) HAMBURGER.

A. H. Roffo und **L. M. Correa**, *Das Vorhandensein insulinartiger Substanzen in malignen Tumoren.* (Vgl. S. 125.) Das isolierbare *Insulinoid* ist mehr als Akkumulation u. nicht als ein spezif. Prod. anzusehen; dagegen spricht die Feststellung des Insulinoids bei gewissen Pflanzen, diese Substanz als ein spezif. Prod. bestimmter

Gewebe zu betrachten. (Bol. del inst. de med. exp. **2**. 969—71. 1926. [Span.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 34. Autoref.) HAMBURGER.

A. Braunstein, *Zur Frage der Abwehrstoffe bei Krebs.* Während n. Ratten u. Meerschweinchen nach der Impfung mit artfremdem Krebsmaterial am Leben bleiben, gehen milzexstirpierte Tiere nach der Krebsimpfung sehr oft zugrunde. Bei milzlosen Mäusen wurde oft ein schnelleres Wachstum der verimpften Tumoren beobachtet. Heilerfolge wurden mit Milzen erzielt, die 4—6 Tage nach 2—3-maliger intraperitonealer Impfung von Krebsbrei entfernt wurden. Demnach ist eine Antikörperbldg. bei krebskranken Tieren möglich, die im wesentlichen in der Milz stattfindet. (Ztschr. f. Krebsforsch. **24**. 325—29; Ber. ges. Physiol. **41**. 35. Ref. WOLFF.) HAMBURGER.

Keigi Kimura, *Experimentelle Erzeugung des Teercarcinoms an der Lunge des Meerschweinchens.* II. Mitt. Durch Einbringen von Teer in die Bronchien von Meerschweinchen ließen sich Adenocarcinome der Lungen bei diesen Versuchstieren erzeugen. Die Krebsbldg. geht wahrscheinlich von den Bronchien aus u. greift auf die Lungen über. (Transact. of the Japan. pathol. soc. **14**. 246—47. 1924; Ber. ges. Physiol. **41**. 34. Tokyo, Armenanst. Ref. SCHMIDTMANN.) HAMBURGER.

G. Analyse. Laboratorium.

Martin J. Garvin und **Arch. L. Foster**, *Apparatur zur Vakuumdestillation.* Eine Laboratoriumsapparatur, mittels deren die genaue Vakuumdestillation von Schmierölen bis zu Drucken bis 1 mm herunter sicher ausgeführt werden kann, wird beschrieben. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 16. 130.) TYPKE.

Adam Hilger Ltd., *Das trichromatische Colorimeter von Guild.* Der App. gestattet, eine zu bestimmende Farbe in ihre Bestandteile zu zerlegen u. diese rechner. festzuhalten. (Rev. gén. Matières plast. **3**. 477—81. London.) SÜVERN.

J. Pinte, *Das Photocolorimeter T. C. B.* Einrichtung u. Gebrauch des App., mit dem Farben qualitativ u. quantitativ analysiert werden können, ist beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprét **5**. 955—73.) SÜVERN.

L. B. Parsons und **W. F. Douglas**, *Der Einfluß des Natriumchlorids auf die colorimetrischen Bestimmungen von p_H.* Es wurde der Salzfehler bei p_H-Messungen mit *Sulfonaphthalein*indicatoren bestimmt in ein-, zwei- u. dreimolaren Lsgg. Es fand sich, daß ein Abzug von 0,3 Einheiten vom colorimetr. gemessenen Wert für 6—18%ig. Salzlsgg. Zahlen ergab, die mit den elektrometr. gefundenen Werten übereinstimmen. (Journ. of bacteriol. **12**. 263—65. 1926; Ber. ges. Physiol. **41**. 2. Ohama, Cudahy Packing comp. Ref. KRAUSPE.) HAMBURGER.

R. Schmidt, *Die Grundlagen der elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre praktische Ausführung.* Allgemeinverständliche, zusammenfassende Darst. der Meßmethoden der Rk. einer Fl. auf elektrometr. Wege unter besonderer Berücksichtigung der Chinhydronelektroden. Für letztere werden in Tabellen die zu den ermittelten Millivolt gehörenden p_H-Werte für Tempp. zwischen 18 u. 24° mitgeteilt. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3**. 269—78.) HAASE.

L. W. Haase, *Über die Reaktion von Flüssigkeiten.* Vf. bespricht sowohl die subjektiven, d. h. vorwiegend opt. u. die objektiven, d. h. elektr. Methoden, die zur Best. der Rk. einer Fl. in der Praxis herangezogen werden. Die im Handel befindlichen App. werden auf ihre Brauchbarkeit u. Handlichkeit hin erörtert. Der Vorzug ist heute den elektr. App. unbedingt zu geben, zumal diese in kompendiöser u. verhältnismäßig einfacher u. zugleich widerstandsfähiger Weise geliefert werden. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3**. 281—98.) HAASE.

Edwin H. Shaw jr. und **E. Emmet Reid**, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Selen in organischen Verbindungen.* 0,2—0,4 g der Verb. werden mit 0,4 g Rohrzucker, 0,2 g KNO_3 u. 14 g Na-Peroxyd gemischt, u. das Gemisch noch mit einer dünnen Lage Superoxyd bedeckt. Nach dem Schmelzen nach PARR (Journ. Amer. chem. Soc. **30**. 768 [1908]) wird in W. gelöst u. zum Zerstören des H_2O_2 gekocht. Nach Abkühlen der Lsg. wird mit HCl angesäuert, filtriert u. auf 350 ccm verdünnt. Die Fällung der Selensäure kann auf 2 Wegen erfolgen. Entweder werden zur Lsg. 200 ccm konz. HCl zugefügt, u. in der Hitze SO_2 eingeleitet, oder man setzt der Lsg. 50 ccm konz. HCl zu, fällt mit 3 g KJ u. vertreibt das Jod durch Kochen. Das abgeschiedene Selen wird durch einen Goochtiegel filtriert, mit A. u. W. gewaschen u. bei 110—120° getrocknet. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 2330—34. Baltimore, Maryland, Univ.) KIND.

Marie Clergeot, *Verfahren zur Bestimmung gefärbter Gase mittels der photoelektrischen Kette.* Vf. beschreibt das Verf. von H. u. A. COPAUX (Compt. rend. Acad. Sciences **181**. 1058; C. **1926**. I. 2498) u. eine Abänderung zur Anwendung auf Gemische mit höherem Geh. an NO_2 durch Verwendung einer längeren Röhre u. weißen Lichts an Stelle von blauem. Tabellen u. Diagramme über die Absorption von grünem, gelbem u. weißem Licht durch NO_2-haltige Gase im Original. (Chim. et Ind. **17**. 375—82.) JU.

V. Kuni und **S. Nikolski**, *Zur Methodik der Bestimmung kleiner Essigsäuremengen in der Luft bei Gegenwart von CO_2.* Luft wird durch $^1/_{10}$-n. NaOH eingesaugt, die Essigsäure als Differenz zwischen der verbrauchten Quantität des Alkali u. dem Teil des Alkali, welcher frei überblieben u. in Na_2CO_3 (infolge der Luft-CO_2) übergegangen ist, bestimmt. Die Berechnungsformel ist folgende: $x = A - (B + C)$. wobei A die verbrauchte Alkaliquantität ist. Nach dem Durchlassen von Luft wird eine genaue Menge $^1/_{10}$-n. $BaCl_2 \cdot 2$ aq. zugefügt, wovon $BaCO_3$ niederschlägt u. mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert wird. Das Ba im Titrate wird mit H_2SO_4 bestimmt, damit die zur Entstehung von $BaCO_3$ verbrauchte Menge, wodurch B definiert ist. Berechnet man die Alkalität des von dem $BaCl_2$ überbliebenen $Ba(OH)_2$ aus den Zahlen der ccm der zum Titrieren verbrauchten HCl, so erhält man die Menge des freien Alkalis d. h. C Versuchsfehler bei großen Essigsäurekonzz. bis 1%, bei kleinen Konzz. bis 9%. (Gigiena truda **1927**. 41—43. [Russ.]; Ber. ges. Physiol. **41**. 130. Autoref.) HAMB.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. Singleton, *Nachweis und Bestimmung von Nickel und Kobalt.* Vf. bespricht die Verff. zur Trennung u. Best. von *Ni* u. *Co* u. die mikroanalyt. Verff. u. teilt neue Verff. mit. Bei der Erhitzung der reduzierten Metalle im CO-Strom verflüchtigt sich Ni als NiC_4O_4. In schwach sauren Lsgg. können Ni u. Co durch Bldg. komplexer Nitrite u. Cyanide des Co^{IV} getrennt werden. Die Trennung mit $(NH_4)_2S$ in Ggw. von Alkali oder Ammoniumoxalat erwies sich als ausreichend. Bei der Behandlung in h. Lsg. mit NH_4OH, NH_4Cl u. H_2O_2 bildet sich $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_3$. In der neutralisierten Lsg. fällt man als $Co_2O_3 \cdot 10\,NH_3 \cdot 6\,MoO_3 + n\,H_2O$, trocknet u. wägt als $Co_2O_3 \cdot 10\,NH_3 \cdot 6\,MoO_3$. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3**. 406—10.) JUNG.

S. Ramachandran, *Reduktion von Kupfersulfat mit Natriumhypophosphit.* Im Gegensatz zu den Angaben von CAVEN (Systemat. qualitative Analyse, S. 221) stellt Vf. fest, daß die Red. von *$CuSO_4$* durch *Natriumhypophosphit* nur in deutlich saurer Lsg. erfolgt, u. zwar muß eine bestimmte [H'] in der Mischung vorhanden sein. Zur Red. einer bestimmten $CuSO_4$-Menge ist eine um so höhere Temp. erforderlich, je mehr Hypophosphit angewandt wird. (Chem. News **134**. 214—15. Tellicherry, Madras Presidency, Government Brennen Coll.) EISNER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Gustav Klein, *Der mikrochemische Nachweis von organisch gebundenem Schwefel und Magnesium in der Pflanze.* Da nach Ansicht des Vf. die NEUBERGsche H_2O_2-Methode nur einen Teil des organ. gebundenen S in das SO_4-Ion überführt, arbeitet Vf. mit Br-Dämpfen, die mehrere Stdn. auf die in W. gelöste oder aufgeschwemmte Substanz bzw. auf Pflanzenschnitte einwirken. Die überschüssige Br-Menge wird durch Abdunsten oder durch NH_3 entfernt, SO_4 mit $CaCl_2$ gefällt. Die charakterist. Formen der Gipskrystalle sind am nächsten Tage zu erkennen. Vor dieser Best. wird durch erschöpfende W. Extraktion der Geh. an Sulfaten geprüft. Die Extraktion anorgan. Mg-Verbb. aus Pflanzenschnitten geschieht durch tagelange Behandlung mit dest. W. nach dem Abbrühen. Dann werden die Schnitte nach der oben angegebenen Br-Methode verarbeitet. Schließlich wird das Mg als Mg-Ammoniumphosphat gefällt. Für organ. gebundenen P ist die Br-Methode der H_2O_2-Methode unterlegen. (Österr. botan. Ztschr. **76**. 15—24; Ber. ges. Physiol. **41**. 46. Ref. SCHUBERT.) HAMB.

Shusaku Kurosu, *Ein histochemischer Goldnachweis, zugleich ein Beitrag zur Frage der Verteilung und Ausscheidung des Sanocrysins im gesunden und tuberkulösen Körper.* Der Nachweis des Sanocrysins erfolgt durch Ausfällung mit $SnCl_2$ im mkr. Schnitt. Sanocrysin findet sich am meisten in den Nieren, Speicherung von Goldkörnchen findet sich ebenso in Lunge, Milz u. Leber, meist in den Zellen des Reticuloendothels, keine Ablagerungen finden sich in Hoden, Uterus u. Herzmuskel. In den Organen, die tuberkulöse Herde hatten, war die Ablagerung gegenüber den n. vermehrt. Doch fanden sich auch in Entzündungsherden nichttuberkulöser Art vermehrte Mengen.

Untersucht wurden Mäuse, Meerschweinchen u. Affen. (Ztschr. ges. exp. Medizin **57**. 77—110. Berlin, Pathol.-anat. Abt. Rud. Virchow-Krankenhaus.) MEIER.

Karl Tauböck, *Nachweis und Physiologie des Harnstoffes in der höheren Pflanze.* Da in den meisten Fällen die Frage der Lokalisation des Harnstoffes in Pflanzenschnitten nicht eindeutig beantwortet werden kann, ist die Extraktion der Gewebestücke oder Schnitte auf dem Objektträger oder im Mikroextraktionsapp. mit Essigsäure geeignet. Der Extrakt wird mit festem Xanthydrol versetzt, wodurch die doppelbrechenden Krystalle von Dixanthylharnstoff in Form von Nadeln, Nadelbüschen oder Sphärokrystallen entstehen. Der Identitätsbeweis liegt in der Unlöslichkeit dieser Krystalle in Essigsäure u. CH_3OH und in der Löslichkeit in h. A. Nach dieser Methode konnte das Auftreten von Harnstoff im Verlauf des Keimungsprozesses bei Samenpflanzen (Dikotylen u. Monokotylen) festgestellt werden, unabhängig von den Belichtungs- u. Temp-Bedingungen. (Österr. botan. Ztschr. **76**. 43—56; Ber. ges. Physiol. **41**. 46—47. Ref. SCHUBERT.) HAMBURGER.

L. van Itallie und **A. J. Steenhauer**, *Vanillin und Piperonal als Reagenzien auf Alkaloide.* 0,1 mg Morphin + etwas Vanillin in 1 ccm A. mit 2 Tropfen 2-n. H_2SO_4 auf sd. W. verdampft liefert bei bestimmter Konz. schöne rotviolette Farbstoffl.sg., l. in H_2SO_4, Band, dessen Mitte bei λ 560, Färbung bei 0,005 mg Morphin noch eben wahrnehmbar. Wenig Morphin in alkoh. HCl nimmt nach einiger Zeit durch sd. W. erwärmt schmutziggrüne bis bräunliche Farbe an, bei Zusatz von wenig W. in blau übergehend. Gleiche Rk. mit konz. HCl in W. liefert nach 10—15 Min. rote bis kirschrote Färbung, zur colorimetr. Best. geeignet (5 ccm HCl, 0,3—0,8 mg Morphin). Ähnliche Rkk. mit Piperonal. *Codein* verhält sich ähnlich wie Morphin, nur träger, auch *Apomorphin* liefert mit wss. H_2SO_4 u. HCl + Vanillin Rotfärbungen. *Aspidospermin* wird mit Vanillin + H_2SO_4 u. mit Piperonal + H_2SO_4 schön violett, mit alkoh. HCl grünblau, dann mit W. blau, mit Piperonal keine kennzeichnende Färbung, mit wss. HCl + Vanillin oder Piperonal schön violette Färbungen. Eine Lsg. von wenig *Cevadin* (*Veratrin*) u. Vanillin in A. mit einigen Tropfen H_2SO_4 (1 : 10) abgedampft liefert rote, durch rotviolett u. grün in blau übergehende Farbe, die durch Anziehen von W. wieder grün wird, bei Verwendung von viel Alkaloid erhält man blauviolette Mischfarbe, bei Verwendung von Piperonal statt Vanillin langsamere Rk., Endfarbe mehr violett. (Pharmac. Weekbl. **64**. 925—28. Leiden, Univ.) GD.

P. W. Danckwortt und **E. Pfau**, *Der Nachweis des Chlorophylls mit Hilfe der Analysen-Quarzlampe.* (Vgl. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**, 68; C. **1927**. I. 2118.) Bei der Unters. der Farbstoffzonen des Capillarstreifens kamen Vff. zu einem einfachen, eindeutigen Nachweis des Chlorophylls. Die von Drogenauszügen u. Tinkturen angefertigten Capillarbilder zeigen nur bei stark chlorophyllhaltigen Auszügen grüne Zonen, die sich entweder dicht über der Flüssigkeitsoberfläche abscheiden oder höher hinaufziehen. Zieht man die Streifen unter der Lampe durch Ä., so wäscht dieser das Chlorophyll als stark feuerrot leuchtende Substanz heraus, der Streifen entfärbt sich. Nicht chlorophyllhaltige Auszüge zeigen diese Erscheinung nicht. Verss. mit Rohchlorophyll ergaben die rote Fluoreszenz auch in anderen organ. Lösungsmm. Besonders stark ist sie beim Ausschütteln einer wss.-alkoh. Lsg. mit Ä., geringer bei rein alkoh. Lsg. Die geringe Eigenfluorescenz der Lösungsmm. stört nicht. Drogen in Pulverform wurden durch Übergießen mit wasserhaltigem Ä. unter der Lampe u. Tinkturen durch Zusatz von Ä. u. W. geprüft. Rote Fluorescenz in der Ätherschicht zeigten von zahlreichen untersuchten Drogen: Herba Lobeliae, Folia Digitalis, Tinctura Hyoscyami u. Tinctura Digitalis. Positive Rk. gelang noch mit 0,05 ccm Digitalistinktur. Karotin u. Xanthophyll geben die Rk. nicht. Beim Lösen von Rohchlorophyll in Methylalkohol u. Ausschütteln mit PAe. mehrere Male nimmt die Fluorescenz aus der methylalkoh. Lsg. immer mehr ab, die der PAe.-Lsg. wird. intensiver. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 560—62. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) L. JOSEPHY.

B. E. Gilbert und **J. B. Smith**, *Die Ceruleomolybdatbestimmung des Phosphat-Phosphors.* Die Anwendung der Methode ist eine beschränkte, weil Säuren, Basen u. Salze die Farbbldg. verschiedenartig beeinflussen, teils steigernd: Laugen, Acetat, teils abschwächend: Säuren, Oxalate. (Journ. biol Chemistry **74**. 223—29. Kingston, Rhode Island Agric. Exp. Stat.) MEIER.

G. Bümming, *Die Prüfung der Löslichkeit von Lorbeeröl in Weingeist nach dem Deutschen Arzneibuch VI.* Die vom D. A.-B. VI geforderte Löslichkeit des Lorbeeröles in 8 Teilen sd. Weingeist ist nicht berechtigt. Von zahlreichen Mustern erfüllte

kein einziges diese Forderung. Nach LEWKOWITSCH u. dem Niederländischen Arzneibuch V ist Lorbeeröl vollständig l. in sd. A. u. in 2 Teilen A. beim Erwärmen. Auch in 8 Teilen A. ist es bei Erwärmen l., jedoch nicht in Weingeist. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 563. Britz, J. D. RIEDEL A.-G.) L. JOSEPHY.

O. Ehrismann, *Quantitative Bestimmung von Atropin in Pillen.* Die quantitative Best. des Atropins in Pillen erfolgte pharmakolog. unter Benutzung der mydriat. Wrkg. des Atropins am Katzenauge. Es wurde zunächst die individuelle Empfindlichkeit der 4 verwendeten Katzen geprüft u. die untere Empfindlichkeitsgrenze zu 0,00027 mg, 0,000245 mg, 0,000207 u. 0,00018 mg festgelegt. — Die zu prüfenden Pillen wurden gepulvert u. je ein wss. u. ein äth. Auszug hergestellt. Wss. Auszug durch Erwärmen einer Pille mit 20 ccm W. im Wasserbad, Filtrieren u. auf bekanntes Vol. auffüllen. Erzeugte ein Tropfen noch Mydriasis, so wurde weiter verdünnt, bis keine Wrkg. gegenüber dem Kontrollauge nachzuweisen war. Äth. Auszug durch Übergießen der Pillenmasse mit W., Zusatz von $NaHCO_3$ u. 4-maliges Ausschütteln mit Ä. Verdampfen des Ä. der 3 ersten Auszüge, Aufnahme des Rückstandes mit verdünnter HCl u. Verarbeitung wie bei der wss. Lsg. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Sie betragen fast nie unter 60% des Sollgeh. Bei äth. Auszügen sind mindestens 3 Pillen, bei wss. nur eine erforderlich. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 547—49. Berlin, Univ.) L. JOSEPHY.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Maurice Pelou, *Unangreifbare Stoffe und die Apparaturen der chemischen Industrien.* Überblick über die für den chem. *Apparate*bau in Frage kommenden, chem. unangreifbaren Materialien, wie keram. Stoffe, Silicasteine, Volvic Lava, Sandsteine u. a., Carborundum, Basalt, Glas, Email, Quarz, widerstandsfähige Metalle mit hohem Si-Geh., wie „Superneutral", „Elianit", Metallegierungen, wie Monelmetall u. Metall S. B. V., plast. Massen u. synthet. Harze. Beschreibung einiger Zerkleinerungsmaschinen u. App. zur Trennung fester u. fl. Stoffe. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 102—08.) SIEBERT.

E. Belani, *Über Filterpressenpapiere, Extraktionshülsen und Filter.* Die Erzeugnisse der Firma MACHEREY, NAGEL u. Co., Düren, werden empfohlen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **24**. 491—92.) HELLER.

Dugas, *Komprimierte Luft und ihre Anwendung bei der Behandlung chemischer Stoffe.* Beschreibung zweier selbstregulierbarer Membranpumpen zur Beförderung von Fll. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 149.) SIEBERT.

—, *Druckbehandlung von Flüssigkeiten in der chemischen Industrie. Beschreibung und Anwendung des „Mauclère"-Verfahrens.* Apparatur zur gefahrlosen Förderung u. Hebung entzündlicher Fll. mittels Druck inerter Gase, geeignet zur Füllung von Kesselwagen u. Tanks u. anwendbar auch zur Bewegung von Säuren u. a. Fll., wie Wein, Bier, Milch usw. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 114—17.) SEBERT.

J.-H. Brégeat, *Wiedergewinnung flüchtiger Stoffe.* Zusammenfassender Überblick über das gesamte Gebiet der Wiedergewinnung flüchtiger *Lösungsmittel* in den verschiedenen Industriezweigen unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung des *Kresols* zur Gewinnung wassermischbarer u. des *Tetralins* zur Wiedergewinnung nicht mit W. mischbarer Lösungsmm. Zahlreiche Abbildungen im Original. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 71—83.) SIEBERT.

Ernst Schmidt, *Wärmeschutz durch Aluminiumfolie.* Die Isolierung durch Aluminiumfolie mit Luftzwischenräumen ergab günstigere Wärmeleitzahlen, als die bisher bekannten Wärmeisolierverff. Die theoret. Grundlagen für die Wärmeübertragung durch Konvektion u. Strahlung werden besprochen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71**. 1395—1400. Danzig-Langfuhr.) TYPKE.

Gottfried Trümpler, Küsnacht b. Zürich, *Elektrische Erhitzung von Körpern*, wobei die Wärme in einer Widerstandsmasse durch Stromdurchgang erzeugt wird. Es wird eine Widerstandsmasse von großer innerer Beweglichkeit u. leichter Deformierbarkeit auf der elektr. u. therm. isolierenden Innenseite einer festen Hülle, die einen Rotationshohlkörper bildet, dadurch zu einer zusammenhängenden, ebenfalls einen Rotationshohlkörper bildenden Schicht ausgebreitet u. fixiert, daß die äußere

Hülle mindestens zeitweise in rasche Umdrehung versetzt wird. (**Schwz. P. 117 228** vom 1/11. 1925, ausg. 16/6. 1927.) KAUSCH.

Heinrich Rinderknecht, Bern, *Stabilisieren disperser Systeme mit flüssiger, zusammenhängender Phase*, dad. gek., daß das System (z. B. Sol von *Ton*) in ein reversibel stockbares Prod. übergeführt wird, indem dem dispersen System Salze hochmolekularer organ. Säuren u. (schwach ammoniakal. Noriganthschleim) darauf solche Säuren (Oxalsäure), die die hochmolekularen organ. Säuren aus ihren Salzen auszutreiben vermögen, hinzugegeben werden, wobei ein gallertartig erstarrendes Prod. entsteht, das durch einen mechan. Anstoß wieder verflüssigt werden kann. (**Schwz. P. 121 097** vom 4/12. 1925, ausg. 16/6. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Emulgierungsmittel für feste und flüssige Stoffe*, gek. durch einen Geh. an emulgierend wirkenden Stoffen (sulfosaure Salze, durch Alkylgruppen substituierte aromat. Verbb.) u. an hochmolekularen in W. kolloidal l. Stoffen (Leim, wasserlösliche Gummiarten). (**Schwz. P. 121 099** vom 23/12. 1925, ausg. 16/6. 1927. D. Prior. 18/9. 1925.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. M. Cameron, *Feuergefahren in der Industrie.* Vf. gibt eine Zusammenfassung der Feuergefahren in der Industrie, u. deren Ursachen. Es werden besprochen: Fasermaterialien, ungeeignete Lagerungsbedingungen, stat. Elektrizität (Arbeiten von DOLEZALEK), Entzündung brennbarer Dämpfe, Staubexplosionen. (Chem. Trade Journ. **84**. 320—21.) K. WOLF.

R. V. Wheeler und **D. W. Woodhead**, *Die Konstruktion der Sicherheitslampen.* Es werden besprochen: Marsautlampe, Marsautlampe mit Deflektor u. a. (Iron Coal Trades Rev. **114**. 742—43.) WILKE.

Mätje, *Kohlenoxydvergiftungen in Autogaragen.* Hinweis auf die hohe Giftigkeit der Auspuffgase von Kraftfahrzeugmotoren, die beim Leerlauf stets *CO*-haltig sind u. bei Verwendung von reinem Bzn. den Höchstgeh. an CO (9,6%) erreichen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **14**. 275.) SIEBERT.

Pick, *Augen- und Schleimhauterkrankungen durch Morchelausdünstungen (gewerbliche Massenerkrankung).* Zahlreiche Arbeiterinnen, die mit Konservieren von Morcheln beschäftigt waren, erkrankten an sehr schmerzhaften Augenleiden u. Katharrhen der großen u. kleinen Bronchien. Die Erkrankungen erfolgten nicht beim Brühen der Morcheln, sondern in der sogenannten Kaltwäsche, wo sich durch in das W. hineingepreßte Luft ein starker, seifenartiger Schaum entwickelt, der von den Arbeiterinnen mit Holzlöffeln herausgenommen u. auf die Erde geschüttet wurde. Dieser Schaum enthält das giftige Saponin der Morchel, die *Hellvellasäure.* Die Vergiftung stellt also eine Art Tröpfcheninfektion dar. Die Therapie war symptomat., Heilung erfolgte in allen Fällen. (Dtsch. med. Wchschr. **53**. 1563.) FRANK.

Ch. Biot, *Der erreichte Fortschritt vom Standpunkt der industriellen Hygiene in der Zinkmetallurgie.* Durch Einführung der Elektrolyse an Stelle der Red. im Ofen bei der Société de la Vieille Montagne ist ein großer hygien. Fortschritt erreicht worden. (Chim. et Ind. **17**. Sonder-Nr. 746—47. Service médical du Travail.) WILKE.

Ed. Fischer, *Verflüssigte und feste Kohlensäure als Feuerlöschmittel.* Vf. beschreibt die selbsttätige CO_2-Löscheinrichtung zum Löschen von Ölbränden, besonders von Generatorbränden in elektr. Kraftwerken, u. die Verwendung von CO_2-Schnee in dem Feuerlöscher „Polar-Total" der Total-Ges. m. b. H., Charlottenburg, u. der WALTHER & Co. A.-G., Köln-Dellbrück. (Ztschr. kompr. flüss. Gase **26**. 57—60. Berlin.) JUNG.

Walter Heerdt und **Johannes Lingler**, Frankfurt a. M., *Verhinderung von Unglücksfällen durch Einatmen von Leuchtgas o. dgl. durch Zusatz von Reizstoffen*, die die Organe, insbesondere die Augen u. Atmungsorgane von Menschen u. Tieren angreifen. — Es kommen in Betracht *Chlorpikrin* u. dgl. (**D. R. P. 447 655** Kl. 26a vom 8/1. 1926, ausg. 2/8. 1927.) KAUSCH.

Kenneth H. Kiefer, Baltimore, Maryland, *Feuerlöschmittel*, das ein warnendes Mittel enthält, welches angibt, wenn eine genügende Menge zum völligen Löschen verwendet ist. Solche Mittel sind z. B. $TiCl_4$, $TiCl_3$, $SiCl_4$ u. werden zu CCl_4, CH_3Cl_3, C_2Cl_2 usw. zugesetzt. (**A. P. 1 632 339** vom 14/3. 1923, ausg. 14/6. 1927.) KAUSCH.

Radcliffe Morris Urquhart, V. St. A., *Feuerlöschverfahren.* Man führt mehrere gepulverte Stoffe verschiedener chem. Eigg. ($NaHCO_3$, $Al_2(SO_4)_3$ u. Süßholzextrakt) in einem Strome ihres Lösungsm. auf den Brandherd unter Druck, so daß sich Schaum bildet. (**F. P. 624 753** vom 17/11. 1926, ausg. 26/7. 1927. A. Prior. 17/11. 1925.) KAU.

III. Elektrotechnik.

Q. Sestini, *Die Elektrolyse des Wassers und die „Knowles"-Zelle.* Die Konstruktion u. die Leistungsfähigkeit der „Knowles"-Zelle werden beschrieben. (Giorn. Chim. ind. appl. **9**. 318—20.) GOTTFRIED.

—, *Durch Gießen hergestellte Isoliergegenstände.* Übersicht über die Herst. elektr. *Isoliergegenstände* durch Gießen der Isoliermassen in Stahlformen unter Druck, insbesondere über das Gießen bituminöser Massen, natürlicher oder Kunstharze, Asbest-Zement- oder Asbest-Gipsmischungen u. Celluloseacetatmassen. Physikal., chem. therm. u. elektr. Eigg. der auf diese Weise hergestellten Gegenstände, Beschreibung des Verf., das sich für zahlreiche Gegenstände, Akkumulatoren u. a. mit möglichst wenig Metallteilen eignet, mit Abb. im Original. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 65 bis 69.) SIEBERT.

K. Arndt, *Kohle als Werkstoff.* Es werden folgende Punkte einer eingehenden Würdigung unterzogen: Wahl der Rohstoffe für die Elektrodenherst., das Pressen u. Brennen der Kohlenelektroden u. ihre Verwendung im Carbidofen, bei der Al-Gewinnung u. in der Chloralkalielektrolyse. Dann folgen Angaben über die Prüfung der Kohlenelektroden für die verschiedenen Verwendungen, die elektr. Graphitierung der Elektrolysekohlen u. die Geschichte der Elektrodenherst., der Herst. von Kohlenstiften für Elemente u. von Dynamobürsten. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71**. 1361—65. Charlottenburg.) WILKE.

Rodolphe Pechkranz, Genf, *Kanalisation einer elektrolytischen Einrichtung.* In leitenden Teilen der Elektrolyseure, die Potentialdifferenzen aufweisen, sieht man Mittel vor, die die Potentialdifferenz längs der Strecke, die zwei Leiter trennt, verteilen, so daß Funkenbildung oder eine unerwünschte Elektrolyse vermieden wird. (**Schwz. P. 118 957** vom 19/5. 1926, ausg. 16/6. 1927.) KAUSCH.

Reilibud Research & Development Co., Inc., New York City, *Herstellung von bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Elektronen aussendenden Elektroden* aus Platin-Iridium- oder Platin-Nickellegierung durch Versehen derselben mit einem geeigneten Überzug aus Verbb. des Ba oder Sr, dad. gek., daß das Überziehen mit $BaCO_3$ oder $SrCO_3$ durch mehrmaliges Eintauchen des durch den elektr. Strom mäßig erhitzten Drahtes in eine Lsg. (soll wohl Aufschwemmung heißen, d. Ref.) der Carbonate in dest. W. geschieht, u. daß die Carbonate dann durch stärkeres Erhitzen des Drahtes in Ggw. von O_2 in Oxyde übergeführt werden. — Es sollen gleichmäßigere u. festere Überzüge von BaO u. SrO erhalten werden als bei den bekannten Verff. (**D. R. P. 449 672** Kl. 21 g vom 14/9. 1924, ausg. 17/9. 1927.) KÜHLING.

C. F. Burgess Laboratories, Inc., Dover, Delaware, übert. von: **Bruce K. Brown**, Terre Haute, Ind., *Feste Kohlenstoffoxyde.* Man setzt C-Anoden einem elektr. Strom in einem Bade aus, das ein O_2 enthaltendes oxydierendes Anion (z. B. HNO_3) enthält. (**A. P. 1 639 980** vom 7/7. 1925, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

C. F. Burgess Laboratories, Inc., Dover, Delaware, übert. von: **Oliver W. Storey**, Madison, Wisconsin, *Feste Kohlenstoffoxyde.* Man läßt einen elektr. Strom in einem HNO_3-Bade auf eine C-Anode einwirken u. oxydiert die entstehenden Stickoxyde. (**A. P. 1 639 982** vom 7/7. 1925, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

Central Battery Corp., New York, übert. von: **Attilio Cellino**, Buenos Aires, *Positive Sammlerelektroden.* PbO oder Pb_3O_4 wird mit MnO_2 u. einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ gemischt, die breiförmige Mischung in die bekannten Bleigitter für Sammler gestrichen u. die gefüllten Gitter etwa $^1/_2$—1 Stde. in konz. H_2SO_4 gehängt. Dabei wird die akt. M. entwässert u. bedeckt sich mit krystallin. $PbSO_4$. Die Erzeugnisse können nach dem Laden aus dem Sammler entfernt u. in trockenem Zustand beliebig lange aufbewahrt werden, ohne sich zu entladen. Auch fertige, mit diesen Elektroden versehene Sammler können beliebig lange in offenem Stromkreis stehen, ohne Entladung zu erfahren. (**A. P. 1 640 922** vom 15/6. 1916, ausg. 30/8. 1927.) KÜHLING.

Albert Strasser, Rorschach, Schweiz, *Bleielektroden für Sammler.* In bekannter Weise durch Legieren von Pb mit einem W. zersetzenden Alkalimetall u. Gießen ge-

wonnene Sammlerplatten werden vor der bekannten Behandlung mit reinem W. mit einer Lsg. von NaOH behandelt. Das Herauslösen des Alkalimetalls erfolgt unter diesen Bedingungen weniger stürmisch als gemäß dem bekannten Verf. Nach der Behandlung mit reinem W. werden die letzten Anteile Alkalimetall auf elektrolyt. Wege herausgel., z. B. unter Verwendung einer Lsg. von Alkaliperchlorat als Elektrolyt. (**A. P. 1 641 241** vom 15/8. 1925, ausg. 6/9. 1927. Schwz. Prior. 23/8. 1924.) KÜHL.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Wolframbogenlampe* für Gleichstrombetrieb, 1. gek. durch 2 oder mehrere parallel geschaltete u. mit einer einzigen Kathode zusammenwirkende Anoden. — 2. dad. gek., daß zwischen den nebeneinandergestellten Anoden schräg zu ihrer gemeinsamen Ebene stehende Trennfugen vorgesehen sind, so daß beim Betriebe die Anoden in der Hauptstrahlungsrichtung eine ununterbrochene leuchtende Fläche bilden. — Die Erfindung ist vorzugsweise für Lampen mit Stickstoffüllung von Wichtigkeit. Es werden Lichtstärken von 2000 Kerzen u. mehr erreicht, besonders wenn dem N_2 2—10% Ar, Hg o. dgl. zugesetzt sind. (**D. R. P. 449 701** Kl. 21 f vom 4/2. 1926, ausg. 19/9. 1927.) KÜHLING.

Walter O. Snelling, Allentown, V. St. A., *Herstellung von Kontaktdetektoren.* Lsgg. von Schwermetallen, besonders von Salzen des Pb oder Bi werden gefällt, vorzugsweise als Sulfide oder Selenide, u. die Ndd. unter Drucken von etwa 200 at zu Stücken gepreßt, zweckmäßig nach Zusatz von bis zu 50% des metalloiden Bestandteils des gefällten Metallsalzes (Schwefel bzw. Se). Die erhaltenen Stücke besitzen bereits die Eigg. von Kontaktdetektoren, diese werden aber erheblich verstärkt u. über diejenigen der natürlich bzw. durch Zusammenschmelzen der Bestandteile erzeugten Verbb. hinaus gesteigert, wenn die Stücke bis zur Sinterung (auf helle Rotglut) erhitzt werden. (**A. P. 1 638 278** vom 8/2. 1923, ausg. 9/8. 1927.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Mario L. Negri und **Atilio A. Bado**, *Herstellung von Eisenalaun in den argentinischen Wasserwerken.* Durch Behandlung des *Löß*bodens der argentin. Pampas mit H_2SO_4 wird ein l. Material erhalten, das zur Ausflockung kolloidal gel. organ. Substanz sehr geeignet ist u. in der Wasserwerkspraxis zur Klärung von Oberflächenwasser an Stelle der sonst gebräuchlichen Fe- oder Al-Salze gute Dienste tut. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **18.** 287—99. Buenos Aires, Staatl. Gesundheitsamt.) SPL.

H. Amiot, *Die Speisung der Dampfkessel.* Überblick über die Verff. zur Vorbehandlung des Kesselspeisewassers zwecks Vermeidung der Kesselsteinbldg. u. Korrosion. (Science et Ind. **11.** Nr. 158. 51—54.) SIEBERT.

A. Schulze-Forster, *Die Vorfluter in physikalischer und chemischer Beziehung.* Die Vorfluter, d. h. Wasserläufe, die ein anderes W. oder Abwasser aufnehmen, müssen dahingehend untersucht werden, inwieweit die Zuflüsse die Eig. des Vorfluters ändern. Vf. bespricht die zahlreichen Arten der Probeentnahme u. der Unters. auf physikal. Wege, wie Prüfung der Durchsichtigkeit, der Farbe, des Geruches, der Rk. u. der Leitfähigkeit. Es wird weiter besprochen, welche Bedeutung der Verwendung des Interferometers bei ein u. demselben Flußlauf zukommt zur Feststellung des Ursprungs von Verunreinigungen. Bei den chem. Unters.-Verff. weist Vf. besonders auf die Bedeutung des Säurebindungsvermögens des Vorfluters hin, das von Wichtigkeit für die Einleitung saurer Abwässer in den Vorfluter ist. Definiert wird der Begriff des Säurebindungsvermögens als die Menge mg SO_3 die 1 l des W. zu binden vermag. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3.** 249—63.) HAASE.

Horn, *Die Bestimmung des Abdampfrückstandes und seines Glühverlustes.* Ausführliche Beschreibung der Best. des Abdampfrückstandes u. des Glühverlustes bei *Abwässern, Trink-* u. *Brauchwässern.* Anschließend wird berichtet über die Best. der Gesamtmenge des Ungel. eines W. wie dessen Glühverlustes, um einen ungefähren Anhalt zu bekommen für die Menge der ungel. organ. Bestandteile. Auch hier ist die Beschreibung sehr ausführlich, was notwendig ist bei Methoden, die ein Übereinkommen voraussetzen. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **3.** 313—14.) HAASE.

J. F. Mc Clendon, *Die Bestimmung des Jods in natürlichen Wassern.* 100 l W. werden allmählich in einer Porzellanschale unter Zusatz von 1 g NaOH auf 1 l verdampft. Nach Zusatz von 2 Tropfen 60%ig. NaOH wird filtriert, in der Porzellanschale zur Trockne verdampft u. über freier Flamme vorsichtig verascht. Nach Erkalten mit 25 ccm A. verrieben, der A. dekantiert u. dasselbe wiederholt, bis 100 ccm A. zugegeben sind. Der abfiltrierte A. wird unter Zusatz von 1 Tropfen 60%ig. NaOH verdunstet. Der

in wenig W. gel. Rückstand wird im Pt-, Ag- oder Porzellantiegel zur Trockne verdampft. Dann wird in 2 ccm dest. W. gel., in kleines Becherglas übertragen u. nach Zusatz von 2 Tropfen $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 mit H_3PO_4 unter Verwendung von aschefreiem Br-Phenolblaupapier oder Methylorangepapier neutralisiert. Nach Vertreiben von CO_2 u. SO_2 wird auf 10 ccm in einem 12 ccm fassenden Zentrifugierrohr aufgefüllt u. nach Zugabe von 1 ccm CCl_4 u. 1—2 mg $NaNO_2$ geschüttelt. Der CCl_4 nimmt 85—95% des J mit rosavioletter Farbe auf. Die zur Entfernung der Wassertröpfchen zentrifugierte CCl_4-Lsg. wird gegen eine bekannte J-Lsg. colorimetriert. Der gefundene Wert muß mit 1,115 multipliziert werden, da nur 85—95% des tatsächlichen J aufgenommen worden sind. Man kann auch titrieren, indem man im Scheidetrichter mit 10 ccm W. + 1 Tropfen $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 das J als Jodid in W. löst u. dann mit Thiosulfat u. Stärke titriert. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **24**. 389—91; Ber. ges. Physiol **41**. 9. Minneapolis, Univ. of Minnesota. Ref. SCHULZ.) HAMBURGER.

Harry E. Jordan, *Brillantgrüngalle zur Erkennung der Coligruppe.* Weitgehende Ergänzungen zu einem früheren Bericht (vgl. Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 112; C. **1927**. I. 2232) des Ausschusses Nr. 1 über Einheitsmethoden in der Wasseranalyse. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **18**. 337—46. Indianapolis [Ind.], Wasserwerk.) SPLITTGERBER.

W. E. Abbott, *Bestimmung der organischen Substanz in Abwasser und in Kläranlageabflüssen. Abänderung der Adenayschen Dichromatmethode.* Die von ADENAY u. DAWSON veröffentlichte Bichromatmethode (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **18**. N. S. 199. 1926) war schon erheblich empfindlicher als die alte Permanganatmethode; eine weitere Verbesserung aber bringt das neue Verf.: 25 ccm Fl. werden in einem großen Reagensglas mit 0,3 ccm konz. H_2SO_4 versetzt, worauf das Glas zur Fernhaltung jeder Spur von äußerer Verunreinigung mit einem zwischen zwei Hartglasdreiecken eingeklammerten Filtrierpapier bedeckt u. in ein Wasserbad gestellt wird. Man verdampft den Inhalt bis auf eine Restmenge von etwa 0,7 ccm u. schüttelt während dieser Zeit in Abständen von 3—4 Min. zwecks Entfernung der Chloride stark um. Zu dem Eindampfrückstand gibt man 25 ccm einer 0,125-n. Bichromatlsg. u. verdampft wiederum bis auf eine Restmenge von 1 ccm. Nach Zusatz von 5—10 ccm konz. H_2SO_4 verdünnt man mit dest. W. u. titriert den Bichromatüberschuß mit $FeSO_4$ bei Ggw. von K_3FeCy_6 als Indicator zurück. Voraussetzung für das Gelingen ist völlige Fernhaltung auch der geringsten Spur von Staub. Unter den gegebenen Voraussetzungen wird die im W. vorhandene gel. organ. Substanz prakt. vollständig in CO_2, NH_3 u. H_2O umgewandelt, während das ADENAYsche Verf. nur 70—80%, das alte Permanganatverf. stark wechselnd nur 20—50% der organ. Substanz zersetzt. (Ind. engin. Chem. **19**. 919—21. Shanghai [China], Städt. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

V. Anorganische Industrie.

I. A. Bordo, *Moderne Schwefelsäuretechnik.* (Metallbörse **17**. 2105—06. Bonn.) EIS.

R. Nitzschmann, *Volumetrische und thermische Verhältnisse bei der Bildung der Kontaktschwefelsäure.* (Chemické Listy **21**. 383—92. — C. **1927**. II. 155.) TOMASCHEK.

Maurice Pelou, *Elektrolytische Darstellung von Wasserstoff.* Überblick über die hauptsächlich in Italien u. der Schweiz angewandten Verff. nach KNOWLES u. PECHKRANZ zur elektrolyt. Darst. von *Wasserstoff.* Abbildungen von Fabrikationsanlagen im Original. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 45—50.) SIEBERT.

G. Lefort des Ylouses, *Reinigung von Wasserstoff durch flüssigen Stickstoff.* Die Reinigung des zur katalyt. NH_3-Fabrikation aus Wassergas gewonnenen *Wasserstoffs* von den letzten Anteilen an CO erfolgt durch Waschung mit fl. *Stickstoff* unter Druck bei —180°. Hierdurch gelingt es, nicht nur CO vollkommen zu entfernen, sondern der Wasserstoff wird gleichzeitig auch von den leichter zu verflüssigenden Verunreinigungen, wie H_2S u. COS, gereinigt. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 53.) SIEBERT.

Howard W. Strong, *Die Fabrikation von synthetischem Ammoniak in den Werken der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Oppau.* (Bericht über eine Besichtigung der Anlage. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3**. 403—05.) JUNG.

A. Olivier, *Die Fabrikation synthetischer Salpetersäure nach Frank-Caro.* Allgemeiner Überblick. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 51—53.) SIEBERT.

Lucien Gérin, *Aktive Kohlen.* Allgemeiner Überblick über die Verwendung

vkt. Kohle in der chem. Wiedergewinnungstechnik, ihre Reinigung u. Apparaturen. (Science et Ind. **11.** Nr. 163. 122—24.) Siebert.

Forrest C. Reed, Easton, V. St. A., *Ammoniaksynthese.* Das zu synthetisierende Gasgemisch wird durch mehrere hintereinandergeschaltete Kontaktvorr. geleitet. Vor jede Kontaktvorr. ist eine Heizvorr. geschaltet, welche gegebenenfalls mit den Verbrennungserzeugnissen des an N_2 u. H_2 nahezu erschöpften Synthesegasgemisches erhitzt wird, hinter jedem Kontaktraum befinden sich Vorr., in denen die katalysierten Gase gekühlt werden u. das verflüssigte NH_3 abgeschieden wird. Die aus dem letzten Kontaktraum kommenden, vom NH_3 befreiten Gase werden, unter Zufuhr von Frischgas zum ersten Kontaktraum zurückgeleitet oder, wenn nicht reaktionsfähige Beimengungen zu stark angereichert sind, verbrannt oder in die Luft entlassen. Der Katalysator ist durch eine Zwischenwand in einen äußeren u. einen inneren Teil geschieden. Das Frischgas tritt in die Mitte des den äußeren Teil des Katalysators enthaltenden Behälters, durchzieht diesen nach oben u. unten u. gelangt dann in den Innenraum des Katalysatorbehälters. (**A. P. 1 639 272** vom 21/1. 1926, ausg. 16/8. 1927.) Kühling.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Paul Lueg**, Leverkusen, **Julius Drucker**, Cöln-Mülheim und **Heinz Thienemann**, Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Aktive Kohle.* Cellulosehaltiges, kohlenstoffhaltiges Material (Cellulose, Lignocellulose, Holz, Torf, Braunkohle u. dgl.) wird mit H_2SO_4 bei über 300° behandelt u. dann mit Dampf aktiviert. (**A. P. 1 641 281** vom 7/11. 1925, ausg. 6/9. 1927. D. Prior. 29/4. 1925.) Kausch.

Koppers Co., Pennsylvanien, übert. von: **Frederick W. Sperr, jr.** und **David L. Jacobson**, Pittsburgh, Pennsylvan., *Natriumthiosulfat.* Man läßt H_2S-haltiges Gas durch eine alkal. Lsg. strömen, erhitzt u. belüftet sodann die Lsg. u. zieht einen Teil der Lsg. zwecks Gewinnung des $Na_2S_2O_3$ aus dem Kreislauf, wenn das Salz etwa 10% des Gesamtvol. der Lsg. beträgt. (**A. P. 1 639 905** vom 4/4. 1921, ausg. 23/8. 1927.) Kausch.

Dittlinger Crow Process Co., übert. von: **Hippolyt Dittlinger**, New Braunfels, Texas, *Gelöschter Kalk.* Man löscht CaO mit einer Lsg. eines die Plastizität erhöhenden Stoffes ($KMnO_4$, CH_3COOH, $KClO_3$, KCl, NaCl). (**A. P. 1640 602** vom 5/11. 1923, ausg. 30/8. 1927.) Kausch.

Ivanpah Lime and Chemical Co., übert. von: **Burton S. Wood**, Los Angeles, Californien, *Gefälltes Calciumcarbonat.* $CaCO_3$ wird in CaO u. CO_2 übergeführt, das CaO zu $Ca(OH)_2$ gelöscht u. dieses mit auf etwa 95° F gekühltem CO_2 behandelt. Das gebildete $CaCO_3$ wird getrocknet u. zwar mit h. CO_2 von der Zers. des $CaCO_3$. (**A. P. 1 641 563** vom 8/9. 1925, ausg. 6/9. 1927.) Kausch.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **George L. Prichard** und **Herbert Henderson**, Port Arthur, Texas, *Kondensation von Aluminiumchlorid.* Man führt ein $AlCl_3$-Dämpfe enthaltendes Gasgemisch durch eine rohrförmige, Wärme abstrahlende Kammer u. entfernt das verdichtete $AlCl_3$ von den Wänden. (**A. P. 1 641 503** vom 3/2. 1923, ausg. 6/9. 1927.) Kausch.

Metal & Thermit Corp., Carteret, N. J., übert. von: **Simon J. Lubowsky**, Brooklyn, N. Y., *Überführung von Titandioxyd oder Rutil in eine in Mineralsäuren lösliche Verbindung.* Man glüht das TiO_2 mit Mg bei etwa einem Segerkegel 18., behandelt das Prod. dann mit H_2SO_4 u. extrahiert die resultierende Verb. mit W. (**A. P. 1 640 952** vom 5/12. 1925, ausg. 30/8. 1927.) Kausch.

Napoleon Arthur Laury, Rockville, Center, *Zinkcarbonat.* Man kühlt eine wss. Zn enthaltende Lsg. u. behandelt sie mit CO_2. (**A. P. 1 640 708** vom 23/12. 1925, ausg. 30/8. 1927.) Kausch.

Einar Keiding, Birkerod und **Johannes Keiding**, Charlottenlund, Dänemark, *Komplexe Goldthiosulfatverbindungen.* Man läßt ein Au-Halogenid auf Alkalithiosulfat in einer etwas A. enthaltenden Lsg. einwirken u. fällt das Salz mit A.: $AuBr_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaBr + Na_2Au(S_2O_3)_2$. (**A. P. 1 640 775** vom 3/5. 1926, ausg. 30/8. 1927. Dän. Prior. 7/11. 1926.) Kausch.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

G. Agde und **H. F. Krause**, *Untersuchungen über das Verhalten von Fluoridzusätzen zu Gläsern und Emails.* III. Mitt. *Untersuchungen über die Ursachen des Fluorverlustes beim Erschmelzen von Gläsern und Emails mit Fluoridzusätzen.* (II. vgl.

S. 1384.) Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Mechanismus des beim Erschmelzen von fluorhaltigen Glasmassen auftretenden Fluorverlustes. Zur Klärung der Frage machten Vff. zuerst den Versuch, etwa auftretende gasförmige Reaktionsprodd., insbesondere SiF_4 u. BF_3 nachzuweisen. Dieser Vers. verlief für beide Gase ergebnislos. Auch bei entsprechenden Unterss. an einem techn. Emailschmelzofen konnten die Gase nicht festgestellt werden; dagegen konnte hier in den Schmelzgasen HF mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden. Erklären läßt sich das Auftreten von HF durch das Einwirken des in den Rohmaterialien sowie in den Feuerungsgasen vorhandenen W. auf die Fluoride der Schmelze. Die HF-Bldg. ausschließlich aus dem Fluorabbrand zu erklären, ist jedoch nicht angängig, da auch beim Erschmelzen von vollkommen wasserfreien Glasgemengen erhebliche Fluorverluste auftreten. Da Bldg. von SiF_4 u. BF_3 nicht in Frage kommen, so steht nach Ansicht der Vff. die Möglichkeit des Fluorabbrandes durch Sublimation von Fluoriden im Vordergrund des Interesses, zumal bekannt ist, daß die Flüchtigkeit vieler Fluoride bei den in Betracht kommenden Tempp. nicht unerheblich ist. Beim Schmelzen eines einfachen Gemenges aus Quarzpulver, wasserfreier Soda u. NaF in einer geschlossenen Apparatur konnte an deren kälteren Teilen ein schwacher Sublimationsanflug erkannt werden, der mit ziemlicher Sicherheit als NaF nachgewiesen werden konnte. Ferner wurde bei einer Anzahl von Gläsern, die unter Zusatz von NaF, CaF_2 u. AlF_3 erschmolzen waren, die gesamte analyt. Zus. ermittelt u. in Vergleich gesetzt mit derjenigen, die sich aus der sorgfältig hergestellten Rohmaterialienmischung errechnen ließ. Nach dem Erschmelzen hatte der ursprüngliche Fluorgeh. um Beträge von 15—30% abgenommen. Eine Abnahme ist ferner deutlich zu erkennen bei den Na_2O-Gehh. Der Verlust von Na_2O entspricht meist nicht ganz dem Betrag, der sich aus der rechner. Umlage von Na_2O auf das verschwundene F ergibt, sondern war stets etwas kleiner. Der Alkaliverlust war aber durchweg sehr viel größer als derjenige eines nicht fluorhaltigen Glases sonst gleicher Zus. bei entsprechender therm. Behandlung.

Bei einer AlF_3-haltigen Schmelze hatte eine erhebliche Abnahme des teilweise aus dem AlF_3 stammenden Al_2O_3-Geh. stattgefunden, ebenso eine geringere Abnahme des Na_2O-Geh. Demnach ist der Fluorverlust teilweise durch Sublimation von AlF_3, teilweise durch solche von NaF begründet. — Bei einer mit CaF_2-Zusatz hergestellten Schmelze hatte sich der aus dem CaF_2 stammende CaO-Geh. nicht geändert. Dagegen hatte auch hier der Na_2O-Geh. deutlich abgenommen. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 886—95.) Gottfried.

—, *Die Entwicklung der französischen Glasindustrie.* Ausführlicher Rückblick mit zahlreichen Abbildungen. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 125—41.) Siebert.

—, *Glas für wissenschaftliche und optische Zwecke.* Geschichtliches über die Verwendung *opt. Gläser* u. ihre Fabrikation. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 142—44.) Sieb.

H. George, *Anwendung des Quarzes in der chemischen Industrie.* Herst. von *Quarz*gegenständen, Kolben, Flaschen, Tiegeln, Platten, Röhren, Schlangen, Destillationsapp., Brenner u. Anlagen zur Darst. von 20—22° HCl, Absorptionsbatterie für HCl u. Apparatur zur Kondensation von 36° HNO_3. Zahlreiche Abbildungen im Original. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 91—95.) Siebert.

G. Magnel, *Die jüngsten Verbesserungen der Qualität des Zements.* Nach längerer histor. Einleitung bespricht Vf. die Fortschritte, die im Laufe der letzten Jahre auf dem Gebiete der Zementindustrie erzielt worden sind. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 363—71.) Gottfried.

Ch. Braillion, *Herstellung von Bausteinen aus den Rückständen der Müllverbrennung.* Die Rückstände der Müllverbrennung werden zerkleinert, mit 5—10% gelöschtem Kalk gemischt, zu Briketts gepreßt u. in Autoklaven gehärtet. Die mechan. Eigg. der erhaltenen Ziegel sind gut u. ermöglichen eine Verwendung für Bauzwecke. (Science et Ind. **11**. Nr. 160. 185—88.) Siebert.

G. Gallo, *Über die Bestimmung des Zements in hydraulischen Agglomeraten.* Die Best. des gesamten Kalkes im Zement geschieht nach Angabe des Vf. mit 10%ig. NH_4Cl-Lsg. Die Wasserbest. wird erreicht durch Erhitzen des Materials in Muffelöfen auf 450°; bei dieser Temp. wird das anwesende $CaCO_3$ nicht zerstört. Jedoch sind die analyt. Ergebnisse nicht ausreichend, um den Zementgeh. u. den hydraul. Modul einwandfrei zu bestimmen. (Giorn. Chim. ind. appl. **9**. 313—17.) Gottfried.

L. Lemal, *Bestimmung der Titansäure in feuerfesten Steinen.* Vf. schlägt folgende Methode zur Best. von TiO_2 neben Fe_2O_3 in feuerfestem Material vor: Gleichzeitige Red. von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. Titansäure mittels Zn u. Titration von $Fe_2O_3 + TiO_2$ mittels K-Permanganat.

Hierauf Red. mittels $SnCl_2$, durch das Titansäure nicht mit reduziert wird u. Best. des $Fe^{\cdot\cdot}$ mittels K-Bichromat. Aus der Differenz ist TiO_2 zu berechnen. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 395—96.) GOTTFRIED.

Hans Schnurpfeil, Karlsbad, *Hafen zum Schmelzen von Glas*, dad. gek., daß sein Boden in das Innere des Hafens ragende, hohle nach außen offen mündende Rippen hat, die von den Heizgasen durchzogen werden. — Es wird bessere Ausnutzung der Ofenhitze u. Beschleunigung des Schmelzvorganges erzielt. (**D. R. P. 449 540** Kl. 32 a vom 9/8. 1924, ausg. 20/9. 1927.) KÜHLING.

Fulton Brick Works, übert. von: **Joseph Ashby Reams**, Richmond, V. St. A., *Ofen zum Brennen von Tonwaren*. Der Ofen besitzt eine an der Vorderwand u. eine an der Rückwand befindliche Deckenöffnung mit verstell-, bzw. verschließbaren Klappen. Während des Zeitraumes, in welchem die Tonwaren getrocknet werden, sind beide Öffnungen unverschlossen, der entwickelte Rauch zieht größtenteils durch sie ab; während des eigentlichen Brennvorganges ist die Vorderklappe geschlossen u. die Klappe an der Rückwand so weit geöffnet, daß ausreichende Mengen Luft zutreten können, um die Rauchbldg. annähernd vollständig zu unterdrücken. (**A. P. 1 639 271** vom 2/12. 1926, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.

Secretary of Commerce of the U. St., übert. von: **William Weber Coblentz**, Washington, V. St. A., *Glas für Schutzbrillen*. Das Gas wird bei etwa 1425° aus 60 bis 80% SiO_2, 0—12% CaO, 5—10% CeO, 0,1—0,5% CoO u. 12—25% Na_2O erschmolzen. Es besitzt die blaue Farbe der reinen Kobaltgläser, ist undurchlässig für ultraviolette, läßt aber sichtbare Strahlen in reichlicher Menge durch. Es wird zur Herst. von Schutzbrillen für Personen verwendet, welche an hellglühenden Feuerungen u. ähnlichen Anlagen usw. beschäftigt sind. (**A. P. 1 637 439** vom 10/6. 1926, ausg. 2/8. 1927.) KÜHLING.

Sebring Manufacturing Corp., Sebring, Ohio, übert. von: **William N. Lewis**, Sebring, Ohio, *Dekorierte Chinaware*. Man bringt auf der glasierten Oberfläche des Gegenstandes eine Zeichnung an, die in dem Träger eines darauf zubringenden Überzuges unl. ist. Dann wird die Zeichnung u. der Grund mit einem Überzug versehen. (**A. P. 1 641 820** vom 16/2. 1927, ausg. 6/9. 1927.) KAUSCH.

Studien-Ges. für Wirtschaft u. Industrie, München, Deutschland, *Vereinigen von Porzellan mit anderen Stoffen*. Man vereinigt Porzellan mit Eisen usw. unter Verwendung einer Kautschukmischung, die an Stelle des Schwefels Selen oder seine Verbb. enthält. Man verwendet eine Mischung aus 90 Teilen Kautschuk, 2 Teilen Bleiglätte, 2 Teilen Selenoxyd, 3—4 Teilen eines Vulkanisationsbeschleunigers u. 2—3 Teilen eines Füllstoffes wie ZnO. (**E. P. 274 408** vom 26/10. 1926, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 17/7. 1926. **Zus. zu E.PP. 260 592 u. 260 593; C. 1927. I. 1352 u. 2230.**) FRANZ.

Trygve Mamen und **John Edwards**, Brooklyn, V. St. A., übert. von: **Karl Rudolf Knofe**, Dresden, *Kunstmarmor*. Auf den gläsernen Boden einer Form werden, zweckmäßig mehrere, neben verschiedenen Zementfarben Zement, W. u. Casein o. dgl. enthaltende Schichten gebracht u. in geeigneter Weise Aderungen erzeugt. Auf diese Schichten bringt man als Hinterfüllung eine größere Menge von Zement, Wasser u. Casein o. dgl. mittels eines stark wirkenden Zerstäubers o. dgl. auf, trocknet bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. zunächst in der Form, dann an der Luft u. überzieht mit einem wasserfesten Anstrich. (**A. P. 1 637 946** vom 27/2. 1926, ausg. 2/8. 1927.) KÜHLING.

Daniel Garza, New Orleans, V. St. A., *Baustoffe*. Basalt wird grob zerkleinert, mit etwa der gleichen Menge Zement, der doppelten Menge Korkmehl o. dgl. u. gegebenenfalls der gleichen Menge Sand gemischt. Die Mischung wird, mit W. angerührt, auf Gebäudeteile aufgetragen oder in Formen gegossen. Die Erzeugnisse sind leicht, aber fest, feuersicher, schalldicht u. gute Wärmeisolatoren bzw. Wärmeschutzstoffe. (**A. P. 1 637 935** vom 26/4. 1926, ausg. 2/8. 1927.) KÜHLING.

U. St. Gypsum Co., Chicago, übert. von: **Harry E. Brookby**, Evanston, V. St. A., *Baustoffe*. Geglühter *Gips* wird mit Holzmehl, Sägespänen o. dgl. u. einer verd. ammoniakal. Lsg. von Casein gemischt. Nach dem Abbinden wird eine porige leichte M. erhalten, welche zu Wandverkleidungen u. dgl. gut geeignet ist. (**A. P. 1 638 001** vom 19/8. 1922, ausg. 2/8. 1927.) KÜHLING.

Pacific-Southwest Trust & Savings Bank, Trustee, übert. von: **Thomas S. Curtis**, Los Angeles, V. St. A., *Mahlkörper für Kugelmühlen, Platten für Fußböden o. dgl.* Keram. Stoffe, z. B. Mischungen von 97% Pyrophyllit u. 3% Forsterit oder

97% Cyanit u. 3% Magnesit werden fein gemahlen u. gesiebt, mit etwa 50% Gummilsg. verrührt, die Mischung durch ein weitmaschiges Sieb gedrückt, die M. unter hohem Druck zu Stücken geformt, getrocknet, zu Kugeln abgedreht bzw. abgeschliffen u. gebrannt. (**A. PP. 1 640 885** u. **1 640 886** vom 5/9. 1925, ausg. 30/8. 1927.) KÜHLING.

U. St. Gypsum Co., übert. von: **Morgan K. Armstrong**, Winnetka, V. St. A., *Nagelbare plastische Massen o. dgl.* In bekannter Weise kolloidierter Ton wird mit Asphalt, Teer o. dgl. u. mit Gips gemischt u. die Massen entweder geformt oder unmittelbar als *Wandbelag* o. dgl. verwendet. (**A. P. 1 641 611** vom 29/4. 1920, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

A. J. Buitenhuis, Naarden, Holland, *Wasserdichtmachen von Gebäudeteilen.* Die zu dichtenden Teile werden nacheinander mit der Lsg. eines Harzes, z. B. von Kolophonium in CH_3OH oder einer Mischung von CH_3OH u. Bzl. u. der Lsg. eines hochmolekularen KW-stoffes, z. B. von Paraffin in Bzl., CS_2 oder Mischungen von Bzl. u. CS_2 behandelt. (**E. P. 274 017** vom 6/9. 1926, ausg. 31/8. 1927.) KÜHLING.

August E. Schutte, Northboro, V. St. A., *Herstellung von Straßenbelägen.* Auf den rauhen Straßenuntergrund wird eine dünne Schicht hocherhitzten Asphalts aufgebracht. Infolge der hohen Temp. u. der geringen Stärke der Schicht verdampft alle dem Untergrund anhaftende Feuchtigkeit. Auf die erste Schicht wird zweckmäßig eine zweite aufgebracht, welcher Asbest u. Steinklein zugesetzt werden kann. (**A. P. 1 639 276** vom 29/7. 1922, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.

August Berge, Keramisches Praktikum. Anleitg. zu keram. Laboratoriumsarbeiten auf chem. Grundlage f. Studierende u. Techniker d. keram. Industrie. 2. Aufl. Halle <Saale>: W. Knapp 1927. (X, 96 S.) gr. 8°. = Laboratoriumsbücher f. d. chem. u. verwandte Industrien. Bd. 16. nn. M. 4.50; geb. nn. M. 5.90.

Wärmetechn. Beratungsstelle der deutschen Glas-Industrie Frankfurt a. M., gegr. vom Verbande d. Glasindustriellen Deutschlands. Glasschmelz-Wannenöfen. Frankfurt a. M.: Selbstverlag d. WBG. 1927. (75 S.) gr. 8°. M. 3.—.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. Honcamp, *Chemie und Landwirtschaft in ihren wechselseitigen Beziehungen zueinander.* (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1043—49.) HELLMERS.

Traugott Baumgärtel, *Fortschritte der landwirtschaftlichen Mikrobiologie.* (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1049—52.) HELLMERS.

P. Boischot, *Die künstlichen Düngemittel.* Allgemeiner Überblick unter Berücksichtigung der für Frankreich gegebenen Verhältnisse. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 84—89.) SIEBERT.

H. J. Wheeler, *Luftstickstoffdünger.* Die Arbeit gibt eine Übersicht der verschiedenen Methoden der Bindung von Luft-N u. bespricht die Anwendung der hergestellten Dünger. (Amer. Fertilizer **67**. Nr. 5. 19—26.) HELLMERS.

B. Löpmann, *Mischdüngerpatente.* (Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Ewing] **2**. 174—245.) BÖRNSTEIN.

W. Zielstorff und **A. Keller**, *Düngungsversuche mit städtischen Abwässern.* Celluloseabwässer u. städt. Abwässer, die im ersten Jahre pflanzenschädigend waren, verloren diese Eigenschaft im nächsten Jahre. Gutes städt. Abwasser hat bei Senf, Hafer u. Gras stark ertragssteigernd gewirkt, schlechtes hat Gras nicht geschädigt, dagegen Hafer u. Senf. Ein Gesamtrückstand des W. von 7,5 g wirkte schädlich. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. **6**. 350—65. Königsberg, Agrikulturchem. Inst. der Univ.) HELLMERS.

E. Mc Kenzie Taylor, *Die Zersetzung pflanzlicher Massen unter Böden mit Calcium und Natrium als ersetzbaren Basen.* Zum Beweise der in seiner früheren Arbeit (Fuel **5**. 195; C. **1926**. II. 1217) entwickelten Anschauungen über die bakterielle Zers. von Pflanzenstoffen in alkal. reagierender Umgebung hat Vf. eine Anzahl Laboratoriumsverss. angestellt. Dabei ruhten die zu untersuchenden Substanzen, mit W. befeuchtet, in Bechergläsern auf einer Unterlage von Sand oder Erde u. waren von einer Erdschicht bedeckt, die Verbb. der gewählten Basen enthielt; darüber stand wieder W. u. das Ganze wurde auf 30° gehalten. Als Material für die Basen waren Na-Al-Silicat oder Ca-Al-Silicat gewählt, aus denen durch Hydrolyse NaOH bzw. $Ca(OH)_2$ gebildet wird. Die bakterielle Zers. verläuft nur bei alkal. Rk.; eine Zers. durch Pilze, die in alkal. Fll. nicht leben können, ist ausgeschlossen. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit der Na-Verb. die Deckschicht gasdicht abschloß, so daß dadurch eine

anaerobe u. reduzierende Rk. gewährleistet war, während bei Vorhandensein der Ca-Verb. die entstandenen Gase entwichen, also auch Luft von außen zutreten u. oxydierend wirken konnte. *Rohrzucker*, in Anwesenheit von Na-Salz so behandelt, war schon nach 3 Tagen völlig zers., unter Bldg. eines farblosen Gases, das fast ganz aus CH_4 bestand, u. ohne Färbung der M. *Glucose* verhielt sich ebenso, reagierte aber langsamer; mit Ca-Salz entwich das entwickelte Gas u. die Lsg. reagierte sauer von entstandener Buttersäure. Auch *Stärke* zerfiel mit Na-Salz unter Gasbldg. u. ohne Färbung; *Filtrierpapier* (*Hydrocellulose*) ebenfalls. Im Boden zersetztes *Fichtenholz*, das frei von Zucker u. Stärke war, mit W. eine saure, mit verd. Alkalilsg. eine von Huminsubstanzen braun gefärbte Lsg. gab, färbte beim Vers. mit Na-Silicat haltender Bedeckung das W. durch seinen Humingeh. braun u. gab eine FeS-Abscheidung. Als das Holz vorher durch NaOH-Lsg. seines Humingeh. beraubt war, blieben beide Erscheinungen aus, der Rest (Lignin u. verholztes Gewebe) wurde also von Bakterien in alkal.-anaerob. Lsg. schwer angegriffen. Als *Torf* unter einer Sandschicht u. in Ggw. von Na-Verb. der Zers. überlassen wurde, wurden die Humusbestandteile daraus durch das Alkali gel. u. unter FeS-Bldg. zers. Weiterhin sind ausführliche Angaben über die Zers. von jungen u. herbstlichen Buchenblättern gemacht.

Aus allen diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß Zucker u. Stärke, die bei der bakteriellen Zers. unter alkal.-anaeroben Bedingungen nur gasförmige Prodd. geben, zu der Bldg. des Fusains, wie es in dem früher vom Vf. beschriebenen Material enthalten ist, nicht beigetragen haben können. Aber auch bei der Cellulose führt die Zers. unter diesen Bedingungen nicht zu festen, C-haltigen Rückständen; wenn sie also im ägypt. Torf vorhanden ist, ist sie doch an der Fusainbldg. unbeteiligt. Die Cellulosezers. scheint während der Torfbldg. indirekt zur Entstehung von Huminsubstanzen Anlaß zu geben, die aber infolge ihrer Alkalilöslichkeit aus der vegetabil. Schicht verschwinden. So bleiben nur die Ligninbestandteile der Pflanze als Rohmaterial für die Fusainbldg. übrig, eine Annahme, die durch den Vergleich der Mikrostruktur des Fusains aus dem ägypt. Material u. des künstlich aus Buchenblättern erhaltenen bestätigt wird. Das Vorhandensein von Fusain im Torf unter alkal. Bedeckung in Ägypten, die Erzeugung künstlichen Fusains im Laboratorium u. das Vork. bituminöser Kohlenflöze, die Fusain unter Bedeckungen enthalten, welche alkal. sind oder waren, führt zu dem Schlusse, daß bituminöse Kohlen entstanden sind durch Zers. von pflanzlichen Rückständen unter alkal.-anaeroben Bedingungen, die auf Hydrolyse von Na-Verbb. in der Deckschicht zurückzuführen sind. (Fuel **6**. 359—67.) BÖRNSTEIN.

Theodor Kleberg, *Zersetzungsvorgänge im Waldhumus.* Rohhumus findet sich sowohl in Laub- als in Nadelholzwäldern. Die Zers. erfolgt ähnlich wie bei der Zers. organ. Stoffe in Acker- u. Wiesenböden. Häuft sich durch irgendeine Ursache organ. Substanz zu sehr an, so bildet sich Rohhumus, wird sie zu schnell zersetzt oder durch Wind verweht, so verhagert der Boden. Daß Rohhumus leichter in Nadel- als in Laubhölzern auftritt, hat seine Ursache im Harzgeh. der Nadeln u. auch darin, daß Kiefern besonders dort angepflanzt werden, wo durch klimat. u. örtliche Bedingungen der Boden besonders zur Rohhumusbldg. neigt. Mischwald neigt schwerer zur Rohhumusbldg., da der gemischte Baumabfall wegen seiner lockeren Lagerung leichter angreifbar ist. Einen starken Einfluß auf die Bldg. von Rohhumus hat der Ortstein u. überhaupt wasserundurchlässige Schichten im Untergrund. (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. 317—60. Münster, Abt. für Bodenunters. der Landwirtsch. Versuchsstat.) HELLM.

Artturi I. Virtanen, *Der Einfluß der Bodenazidität auf das Wachstum von Leguminosen und die Aktivität der Knöllchenbakterien.* Die Unters. hatte für Finnland besonderes Interesse, da saure Böden stark vorherrschen. Laboratoriumsexperimente ergaben, daß in Gelatinekulturen das Optimum für Knöllchenbakterien bei 7—7,5 p_H liegt. Feldverss. ergaben, daß für Erbsen u. Klee die Acidität $p_H = 6$ nicht überschreiten soll. (Contribut. from Laboratory of Valio **1927**. 15 Seiten Sep.) HELLMERS.

Hellmuth Haastert, *Über das Pflanzenwachstum auf sauren Böden.* Vf. teilt auf Grund von Vegetationsverss. auf Böden mit 8,8 u. 4,9 ccm Austauschacidität u. 18 bis 24,5 ccm hydrolyt. Acidität die Kulturpflanzen ein in 1. sehr empfindliche (Raps, Luzerne, Zuckerrübe, Senf, Erbse u. Weizen), 2. weniger empfindliche (Mais, Hafer u. Buchweizen) u. 3. unempfindliche (Serradella, Kartoffel, Roggen, Lupine). Weiter wurde gefunden, daß zur völligen Beseitigung der hydrolyt. Acidität höhere Ca-Mengen benötigt werden als zur Beseitigung der Austauschacidität. Die Pflanzen erhöhen die

Bodenacidität, besonders die Zuckerrübe. Die p_H ergeben bei den einzelnen Verss. dasselbe Bild wie die beiden Aciditätsformen. Sie gaben aber keine zuverlässigen Anhaltspunkte für den Versauerungsgrad u. nach Ansicht des Vfs. keinen Anhalt für die zur Beseitigung nötigen Ca-Mengen. Die Wrkg. des Ca ist stark von seiner Mahlfeinheit abhängig. Bei der Umsetzung von $CaCO_3$ im Boden ist die Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung von der Austauschacidität abhängig, die Menge des zugesetzten Ca von der hydrolyt. Acidität. Außerdem ist sie von Temp., Feuchtigkeit u. Verteilungsgrad des Bodens abhängig. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. **9**. 265 bis 314. Bonn-Poppelsdorf, Chem. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) HELLMERS.

G. Hager, *Das schwefelsaure Ammoniak und die Versauerung der Böden.* Die Verwendung von $(NH_4)_2SO_4$ als N-Düngemittel hat keine Bedenken, wenn dauernd darauf geachtet wird, daß die dem Boden entzogenen Nährstoffe K_2O, P_2O_5 u. besonders CaO wieder ersetzt werden. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung, Abt. B. **6**. 337—49. Bonn, Versuchsstation der Landwirtschaftskammer.) HELLMERS.

H. Atherton Lee und **J. P. Martin**, *Die Entwicklung wirksamerer staubförmiger Schädlingsbekämpfungsmittel durch Zufügung oxydierender Agentien zu Schwefel.* Auf Zuckerrohrfeldern auf Hawai haben Vff. die durch den Pilz Helminthosporium sacchari Butler erregte Krankheit des Zuckerrohrs erfolgreich durch Schwefelstaub, dem Oxydationsmittel zugesetzt waren, bekämpft. Während reiner S-Staub die Zahl der Infektionen nur um 9% herabsetzte, zeigte eine Mischung von S-Staub mit 1% pulverisiertem $KMnO_4$ eine Red. der Infektionen von 89,9% u. bewirkte gleichzeitig noch eine Stimulation des Wachstums. Die Wirksamkeit des Mittels wurde durch Steigerung der Konz. des $KMnO_4$ bis zu 5% noch erhöht. Die fungicide Wrkg. rührt von dem $KMnO_4$ direkt nicht her, sie beruht auf dessen oxydierender Wrkg. auf S. (Science **66**. 178. Exp. Station Hawaiian Sugar Planters' Assoc.) E. JOSEPHY.

E. L. Green, *Schmieröle als Insektizide im Sprühverfahren.* Vf. erprobte die leicht zugänglichen Schmieröle der Asphalt- u. Paraffinbasis in Form einer mit Hilfe von Fischöl-Kaliseife u. rohem Kresol hergestellten wss. Emulsion im Sprühverf. gegen den San José scale (Aspidiotus perniciosus Comstock) u. den Blattwickler der Obstgärten (Archips argyrospila Walk) unter Einhaltung konstanter Bedingungen (Emulsifizierungsverf., Sprühstärke u. -technik). Der Vergleich der hinsichtlich Viscosität u. Siedegrenzen (Tabellen u. Kurven) genau gekennzeichneten Öle mit ihrer Durchdringungskraft als Insektizide ergab folgendes: Die Fähigkeit der Vernichtung von Insekten hängt nicht unwesentlich von dem jeweilig verwendeten Schmieröl ab, ist aber am größten bei der zwischen 240—300° bei 40 mm sd. Fraktion. Eine Beziehung zwischen der Giftigkeit der Öle u. ihrer Viscosität scheint nicht zu bestehen. In Anbetracht der bei den Feldverss. herrschenden niedrigen Tempp. u. der hohen Kpp. der verwendeten Öle scheint der Einfluß des Dampfdrucks zweifelhaft. Die Öle können unbeschadet ihrer Wrkg. sowohl der Asphalt- als Paraffinbasis entstammen. Vollkommen entfärbte Öle dürften wirksamer sein als nicht entfärbte. (Ind. engin. Chem. **19**. 931—35. Pullman, Agric. Exp. Stat. of Washington.) HERZOG.

R. C. Roark, D. C. Parman, F. C. Bishopp und **E. W. Laake**, *Abschreckungsmittel für „Blow"-Fliegen.* Vff. prüfen im Hinblick auf die großen Verluste an Haustieren (Rinder u. Schafe) durch die in mehreren Arten, besonders als „Screw-worm"-Fliege, auftretenden, ihre Eier in offene Wunden ablegenden „Blow"-Fliegen, in Fortführung früherer Unterss. verschiedene feste u. fl. Präparate, mit besonderem Hinweis auf Kiefernteeröle, am Orte des Vork. der Fliegen (Texas) im verdünnten (Mineralöl, Kaolin) u. unverdünnten Zustand im Vergleich mit unbehandeltem Substrat (in offenen Gefäßen ausgestellte Rindsleber) auf ihre Wirksamkeit als Abschreckungsmittel (Tabelle). Es ergab sich hierbei unter anderem, daß die beste Wrkg. nicht notwendig den kräftigst riechenden Materialien — äth. Ölen, Chlorpikrin usw. — zukommen muß, sondern Stoffen, welche die Bldg. flüchtiger, die Fliegen anlockender Zers.-Prodd. entweder verhindern oder diese absorbieren (Cu-Salze, $HgCl_2$, $KMnO_4$, Na-Salicylat usw.). (Ind. engin. Chem. **19**. 942—43. Washington, Bureau of Chemistry and Entomology.) HERZOG.

Leon R. Streeter, *Physikalische Eigenschaften von handelsüblichen Bestäubungs- und Spritzmitteln.* Die Arbeit enthält verschiedene Siebanalysen von $PbHAsO_4$, $PbHAsO_4 + S$, S u. Tabakstaub. Beim Sieben von S ist darauf zu achten, daß er von seiner elektr. Ladung befreit wird. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. **1927**. Nr. 125. 3—12.) HELLMERS.

H. Malavski und **J. Sypniewski**, *Der Einfluß von Feuchtigkeit und Besonnung auf die Lupinen „Lupinus angustifolius L." und auf den Alkaloidgehalt ihrer Samen.* Die bei diffusem Licht aufwachsenden Lupinen blühten zuerst; von diesen blühten diejenigen, deren Boden 30% der Wasserabsorptionsfähigkeit enthielt, zuletzt. Die Feuchtigkeit wurde hierbei zwischen 20 u. 60% variiert. Die bei diffusem Licht wachsenden Pflanzen waren kleiner als die übrigen. Sonst war die Größe der Pflanze, ihre Stieldicke usw. noch von der Menge der Bodenfeuchtigkeit abhängig. Bei einem Feuchtigkeitsgrad von 20% war der Alkaloidgehalt 50% höher, bei 35—50% geringer u. bei 65% wieder 50% höher als der des Ausgangssaatguts. Die im Schatten gezogenen Pflanzen enthielten 0,82%, das Saatgut 0,68% u. die unter Besonnung gezogenen Pflanzen 0,35% Alkaloide. (BIED. Ztrbl. Agrik.-Chem. **56**. 361—63.) HELLMERS.

E. Blanck und **F. Scheffer**, *Weitere Untersuchungen über die physiologische Bedeutung der Nährstoffauszüge als Beitrag zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens auf chemischem Wege.* Vff. bestimmten zunächst die Mengen K_2O im Boden, die die verschiedensten Lösungsmm. wie h. u. k. HCl, HNO_3, Essig- u. Citronensäure ohne u. nach Abstumpfung des Ca-Gehaltes in Lsg. brachten. Dann verglichen sie diese Mengen mit den von Pflanzen aufgenommenen u. fanden, daß keins der Lösungsmittel die von den Pflanzen aufgenommene Menge auch nur einigermaßen zutreffend löst. Die Verss. sollen fortgesetzt werden u. als K_2O-Dünger statt K_2SO_4 ein Kalisilicat angewandt werden. (BIED. Ztrbl. Agrik.-Chem. **56**. 356—58.) HELLMERS.

W. Hoffmann, *Über die Verwendung von Membranfiltern bei der chemischen Bodenanalyse.* Vf. hat eine Reihe von Verss. zur Erprobung der Membranfilter bei Bodenanalysen, besonders zur rascheren Unlöslichmachung u. Best. der SiO_2 angestellt, die zeigen, daß die Benutzung dieser Filter nur empfohlen werden kann. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1052—58.) HELLMERS.

Günther, *Mitscherlichs Verfahren zur Bestimmung des Düngergehaltes des Bodens.* Eine Kritik der Arbeit von REINHOLD (vgl. S. 1071). (Landwirtschl. Jahrbch. **66**. 515—18.) HELLMERS.

D. J. Hissink, *Bericht über die Bodenabsorption.* Zunächst berichtet Vf. über die verschiedenen Methoden der Absorptionsbest. u. vergleicht in Tabellen die erhaltenen Werte. Die Methoden werden in 2 Gruppen geteilt u. zwar: 1. die Methoden der Best. von S, der austauschbaren Basen (Methode KELLEY u. BOBKO-ASKINASI) u. 2. die Methoden der Best. von absorbiertem CaO (oder BaO) (GEDROIZ, KAPPEN, HISSINK, GEHRING). Selbstverständlich muß bei jeder Best. der Bodenabsorption gesagt werden, nach welcher Methode die Best. erfolgte, da sich die Werte nicht decken. (First Internat. Congress Soil Science. Washington **1927**. 26 Seiten Sep.) HELLMERS.

Hellmers, *Einige Bemerkungen über den praktischen Wert von Bodenuntersuchungen.* An einem Beispiel wird gezeigt, wie sich die verschiedenen Bodenuntersuchungsmethoden bei Gutsaufnahmen ergänzen u. je nach dem Zwecke der Unters. ausgewählt werden müssen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. **6**. 366—73. Berlin, Geologische Landesanstalt.) HELLMERS.

Karl Schirmer, Vom Saatbeizen. Freising: F. P. Datterer & Cie. 1927. (52 S.) gr. 8°. nn. M. 1.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Edwin H. Lewis, *Silicagel. Anwendung zum Trocknen von Hochofengebläsewind.* Vf. beschreibt einleitend den schädlichen Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts von Hochofengebläsewind. Zwecks Trocknung desselben wird Silicagel benutzt, von welchem ca. 1 Kilo für 28,5 l Luft pro Min. erforderlich ist. Es wird eine Trocknungsanlage für Gebläsewind der Wishaw-Werke der Glasgow Iron and Steel Co. Ltd. beschrieben. Pro Min. werden 897,5 cbm Luft behandelt. Die Anlage besteht aus 6 Adsorptionseinheiten, in denen auf durchlöcherten Platten gekörntes Kieselsäuregel geschichtet ist. Die zum Aktivieren einer Einheit erforderliche Zeit beträgt 1,5 Stdn. Der Hochofenprozeß verläuft um so besser, je trockener der Gebläsewind, u. zwar bis 0,064g W. in 28,5 l Luft. Andererseits verlaufen gewisse Rkk. im Hochofen langsamer, wenn der Wind unterhalb $CaCl_2$-Trockenheit ist, was ca. 0,0064 g W. in 28,5 l Luft entspricht. Die Anwendung von Silicagel gestattet das unbekannte Gebiet zwischen 0,064—0,0064 g W. in 28,5 l Luft zu untersuchen. (Chem. Trade Journ. **81**. 315 bis 316.) K. WOLF.

A. Zankl, *Die Gasbeheizung der Temperöfen.* Vf. beschreibt die Gasbeheizung der Temperöfen u. ihre Vorteile. (Gießerei-Ztg. **24**. 521—24. Ludwigshafen a. Rh.) LÜ.

C. P. Debuch, *Der Drehrohrofen für die Pyritröstung.* (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **31**. 521—29. 543—47. — C. **1927**. II. 991.) EISNER.

W. Steinhaus und **A. Kußmann**, *Hochfrequenzöfen für kleine Einsätze.* Vff. erörtern die Brauchbarkeit von Hochfrequenzöfen für Laboratoriumszwecke, die eine besonders rasche Herst. von Versuchsschmelzen gestatten. Eine bewährte Anordnung wird näher beschrieben. (Ztschr. Metallkunde **19**. 346—48. Berlin.) LÜDER.

H. B. Northrup, *Einsatzhärtung mittels Salzbäder niedriger Cyanidkonzentration.* An 3 Stählen (1. 0,231% C, 0,75% Mn, 0,011% P u. 0,09% S. 2. 0,154% C, 0,61% Mn, 0,013% P, 0,019% S u. 3,54% Ni. 3. 0,176% C, 0,52% Mn, 0,013% P, 0,017% S, 1,28% Ni u. 0,60% Cr) wurden Kohlungsverss. mittels eines geschmolzenen NaCN-Bades bei 900° ausgeführt. Frühere Autoren haben bei einer Badtemp. von 815° ein Brüchigwerden des Fe festgestellt, das auf die Nitridabsorption zurückgeführt wurde, während Vf. bei seiner Versuchstemp. von 900° eine gleiche Feststellung nicht machen konnte. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **12**. 470—78. J. W. Kelley Company, Cleveland.) WILKE.

Franz Wever und **Paul Giani**, *Beiträge zur Kenntnis des Systems Eisen-Silicium.* An Hand therm. u. mkr. Unterss. von Fe-Si-Legierungen begründen Vff. die Ansicht, daß die γ-Phase durch einen kontinuierlichen Linienring begrenzt wird, woraus weiter folgt, daß die α- u. δ-Phase des Fe ident. sind. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf **7**. 59—68. 1925.) LÜDER.

Paul Bauret, **Albert Portevin** und **Pierre Chevenard**, *Legierungen, die den Wirkungen eines wechselnden Temperaturbereiches widerstehen müssen, insbesondere Legierungen für Formen der Feinglaserei.* Es ist schwer, die verlangten Eigg. in einer einzigen Legierung vereinigt vorzufinden. Die zu verwendende Legierung muß frei von physikal. Fehlern, von Verformungen sein, sie muß schmiedbar u. chem. gleichmäßig sein. Die auf den Stahlwerken zu Imphy verfolgten Arbeiten über die physikal. Eigg. von Ni-Legierungen lieferten die Grundlage zu den neuen Legierungen u. führten schließlich zu *Ferro-Ni-Legierungen* mit Zusatz von Cr u. W. Bei 20° besitzen sie eine Zerreißfestigkeit von 65 kg/qmm u. eine Dehnung von 30%. Die besten Formen aus Gußeisen weisen eine Lebensdauer von 50 000 Arbeitsvorgängen auf, die Ni-Legierungen dagegen über 2 Millionen. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 1655 bis 1656.) KALPERS.

A. Boutaric, *Das Invar und die letzten Untersuchungen über diese Legierung.* Die von CH. ED. GUILLAUME untersuchte Fe-Legierung mit 36% Ni hat die Bezeichnung *Invar* erhalten u. zeichnet sich besonders durch ihren geringen Ausdehnungskoeffizienten aus, dessen Wert nicht einmal $^1/_{10}$ desjenigen des Fe erreicht. Das Invar findet Anwendung zu geodäs. Meßinstrumenten, namentlich in der Uhrmacherei. (Science mod. **4**. 355—58.) KALPERS.

C. H. Herty jr. und **J. M. Gaines jr.**, *Die entschwefelnde Wirkung des Mangans im Eisen.* Die Beziehung zwischen der Temp. u. dem Löslichkeitsprod. K = % Mn × % S) für MnS im Fe in Berührung mit festen MnS ist in einem Bereich von 1100—1440° u. 1—1,75% Mn bestimmt worden. Der Betrag des gelösten MnS wächst schnell mit der Temp. an; die Änderung des Prod. in diesem Bereich liegt zwischen 0,030 bis rund 0,650. Die Zus. jeder gebildeten fl. Schlacke wird als wahrscheinlicher Fehler beim Bestimmen der Größe K hervorgehoben. Weiter wird die Wrkg. der Oxydation auf die Entschwefelung u. die Entschwefelung des Mn in dem Mischer besprochen. Die hohen Tempp., die im Hochofen u. im Siemens-Martinofen vorherrschen, lassen es nach den Verss. unwahrscheinlich sein, daß Mn in diesen Fällen direkt als Desoxydationsmittel wirkt, es wird vermutlich indirekt andere entschwefelnde Rkk. unterstützen. (Journ. Franklin Inst. **204**. 407—09. U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

Franz Wever und **Paul Rütten**, *Zur Kenntnis des Mischkrystalles γ-Eisen-Kohlenstoff.* Eine Anzahl von Mn-haltigen Austenitstählen wurde elektrolyt. mit Ni überzogen u. röntgenograph. untersucht. Die C-Gehalte der Stähle betrugen 0,30 bis 1,90%. Unter Berücksichtigung der spezif. Volumina der Legierungen leiten Vff. aus den Versuchsergebnissen die Ansicht her, daß der C nicht an die Stelle von Metallatomen tritt, sondern daß er in die Lücken des Gitters eingepaßt wird. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf **6**. 1—6. 1924.) LÜDER.

Francis B. Coyle, *Die Eigenschaften und Wärmebehandlung von Gußeisen für Dieselmotoren.* Aus dem reichen Untersuchungsmaterial ergibt sich, daß man Guß-

eisen mit niedrigerem C- u. Si-Geh. als bisher herstellen soll. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **12**. 446—65. Internat. Nickel Co., New York City.) WILKE.

Bardtke, *Gußeisenschweißungen.* Vf. erörtert die verschiedenen Methoden der Schweißung (Preß- u. Schmelzschweißung u. ihre Unterarten), ihre Bedeutung für die Fe-Gießerei u. ihre Vorzüge u. Nachteile an Hand von Beispielen. (Gießerei-Ztg. **24**. 505—15. Wittenberge.) LÜDER.

P. Oberhoffer, *Entwicklung und Stand der Qualitätsfrage.* Vortrag. Überblick über die Entw. der Vorstellung von dem Wesen des Stahles von RÉAUMUR bis LEDEBUR. Vf. legt die Bedeutung der Analyse für die Beurteilung der *Qualität* unter Kennzeichnung der Schwierigkeiten dar, erörtert den Einfluß des Sauerstoffs auf die Eigg. des Stahles u. die Verff. zur Best. desselben. Zum Schluß geht Vf. auf die Anwendung physikal.-chem. Rechnungen auf die Metallurgie des Eisens, auf ihre Ergebnisse u. Aussichten ein. (Stahl u. Eisen **47**. 1512—26. Aachen.) EISNER.

John D. Gat, *Normalität des Stahls.* (Vgl. Iron Age **119**. 1142; C. **1927**. I. 3223.) Es wurde untersucht, ob die zementitartigen Seigerungen, die oft in gekohlten Stählen beobachtet werden, durch Bedingungen, die im Stahl vorliegen, oder durch Ungleichheit der Verteilung der kohlenden Verb. auf der Oberfläche hervorgerufen werden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die ungleiche Härtung durch hohen O_2-Geh. verursacht wird, der eine eutektoide Legierung mit den Bestandteilen des Austenits bildet. Die sehr lebhafte Besprechung dieses Vortrages beschließt die Arbeit. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **12**. 376—435. 478.) WILKE.

S. Epstein und **H. S. Rawdon**, *Der Fortschritt in der Untersuchung von „normalem" und „anormalem" Stahl.* W. H. MC QUAID u. E. W. EHN haben vor einiger Zeit (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurgical Engineers **67**. 341 [1922]) die Stähle auf Grund ihres Verhaltens bei der Kohlung bei 940° in n. u. anormalen Stähle eingeteilt. Die Bedeutung dieser Bezeichnungen u. die charakterist. Eigg. dieser Stähle werden beschrieben, wobei besonders darauf aufmerksam gemacht wird, daß man diese Stahlsorten nicht in dem Sinne auffassen kann, daß die eine „gut", die andere „schlecht" sei. Die Mikrostruktur der verschiedenen Stähle, die anfangs keine deutlichen Unterschiede in der Zus. zeigt, läßt nach der Kohlung dieses erkennen. Dabei schwankt die Struktur von relativ großen Körnern gut geformten Perlits umgeben von Zementitumhüllungen bis zu relativ kleinen unregelmäßigen Körnern, in denen der Zementit sowohl des Perlits wie der Umhüllungen Zusammenballungen zeigt. In dem einen Falle ist die gekohlte Schicht bedeutend breiter als in dem anderen Falle. Die allgemeinen Bedingungen der „Annormalität" in Stählen lassen so die Annormalität der „Korngröße" u. der „Struktur" unterscheiden, die erstere kommt unabhängig von der zweiten vor. Annormale Stähle wurden durch im Abschreckmittel gelöste Gase mehr beeinflußt, was weiche Stellen betrifft, als n. Hoch-C-haltige Stähle (Werkzeugstähle) zeigen dieselben Unterschiede bei der Kohlung wie die anderen. Auch in diesem Falle neigen die annormalen Werkzeugstähle eher zu weichen Stellen als die n. Die Beststs. des „Gasgehaltes" der Stähle haben keinen Aufschluß über die wahre Natur der Annormalität gegeben. Der Zustand des Stahles, der mit „Annormalität" bezeichnet wird, hat seinen Ursprung in dem Verf. der Stahlherst. u. ist stark von der Desoxydationsbehandlung abhängig, denn annormaler Stahl wird oft gleichzeitig mit bemerkenswert höherem Al-Geh. im Endprod. gefunden, dies ist aber nicht stets der Fall. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **12**. 337—75. Bureau of Standards, Washington [D. C.].) WILKE.

George C. Priester und **Oscar E. Harder**, *Die Wirkung der Temperatur auf die mechanischen und mikroskopischen Eigenschaften des Stahls.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit des Vf. (Chem. metallurg. Engin. **28**. 3; C. **1923**. II. 736) in der ein Stahl mit 0,16% C untersucht wurde, ist in dem vorliegenden Aufsatz ein Stahl mit 0,29% C behandelt worden. Der Stahl (0,62% Mn, 0,045% Si, 0,10% P u. 0,38% S) wurde abgeschreckt u. dann bis zu 600° bei verschiedenen Tempp. auf Zug beansprucht. Die maximale Festigkeit zeigte zwischen 100—200° ein Fallen, bei 300° ein Maximum u. von dort ab ein neues schnelles Fallen. Die Proportionalitätsgrenze hat ein Minimum bei 100° u. ein Maximum zwischen 200—300°. Die Querschnittsverminderung hat ein deutliches Ansteigen bei 300°, das eng mit einer Änderung der Mikrostruktur zusammenhängt, außerdem noch ein Ansteigen zwischen 300—400°. Die Änderungen der Dehnungskurven sind weniger bezeichnend. Das Verhältnis der Proportionalitätsgrenze zur Festigkeit bleibt bei etwa der Hälfte der Versuchsstücke, die bei höheren Tempp. untersucht worden waren, ungefähr konstant, während für angelassene Proben,

die bei Raumtemp. geprüft wurden, dieses Verhältnis etwas höher ist. Bei den abgeschreckten u. getemperten Proben verlaufen die Kurven der Shore-Härte ähnlich denen der Bruchfestigkeit, während die Kurve der Brinellhärte sich mehr der Proportionalitätsgrenzenkurve anlehnt. Die Mikrostrukturen zeigen bei oder unter 200° wenig oder kein Verschwinden der harten Strukturen, dies tritt erst bei 300° ein u. wird von einer Vergrößerung der Carbidteilchen bei 400—600° gefolgt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **12**. 436—45. Minnesota, Univ.) WILKE.

Friedrich Körber und **Anton Pomp**, *Einfluß der Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoff- und legiertem Stahl, insbesondere die Kerbzähigkeit in der Kälte und Wärme.* Vff. führten an einer Reihe von C- u. legierten Stählen bei Tempp. von —190° bis +500° Kerbzähigkeitsverss. aus u. stellten die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temp. in Kurven zusammen. Diese zeigen je einen Höchstwert, dessen Lage von der chem. Zus. u. von der Vorbehandlung des Werkstoffes abhängt. (Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf **7**. 43—57. 1925.) LÜDER.

Albert Portevin und **André Sourdillon**, *Einfluß der Härtetemperatur auf die Verformungen der Stahlzylinder.* (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 868—71. — C. **1927**. II. 323.) KALPERS.

P. Régnauld, *Die Sprödigkeit des Stahles.* Ein Probestab aus Stahl kann bei Vornahme eines Schlages eine höhere Kraft vertragen als seine Elastizitätsgrenze, ohne eine dauernde Dehnung zu zeigen. Die Eigenspannungen finden dabei keine Zeit, zu entstehen oder ihren üblichen Wert bei langsamem Zug zu finden. Bei fortschreitenden Schlägen vermindert das Fortschreiten der Beanspruchungen die Bedeutung der Umwandlung der lebendigen Kraft zwischen 2 aufeinanderfolgenden Schlagverss. Bei einem ursprünglich gleichmäßigen Metall führt die bleibende Verformung an einer Stelle die Scheidung eines krystallinen Stoffes u. eines zementierten Stoffes herbei. Bei langsamem Zug geht diese Scheidung allmählich weiter mit der Entstehung der Eigenspannungen. Die Vergleichsmessung der Sprödigkeit 2 Stähle von gleicher Elastizitätsgrenze ist von grundsätzlichem Interesse. Diese Messung darf nur prakt. Zwecken dienen, wenn sie in der Nähe der Entstehung von Dauerverformungen des Stahles ausgeführt wird, d. h. in der Nähe der Elastiztätsgrenze. (Rev. Métallurgie **24**. 509—15.) KALPERS.

P. Oberhoffer, H. J. Schiffler und **W. Hessenbruch**, *Sauerstoff in Eisen und Stahl.* Die ausführlichere Darst. ist S. 1508 referiert. (Stahl u. Eisen **47**. 1540—43. Aachen, Techn. Hochsch.) EISNER.

H. Fitting, *Über die Löslichkeit nicht rostender Stahle in destilliertem Wasser.* Nicht rostende Stahlsorten geben im Laufe von Stunden an dest. W. biol. nachweisbare Spuren ihrer Bestandteile ab. Der Nachweis wird mit den Fäden der Süßwasseralge Spirogyra ausgeführt u. gelingt bei den Stahlsorten von Krupp *V 1M*, *V 2A* u. *V 3M*, wenn die zuvor wochenlang in sauberem k. u. w. dest. W. ausgelaugten Stäbe 4—5 Stdn. lang 1 cm tief in 10—15 ccm dest. W. eingetaucht werden. Ni-freier Stahl zeigt dieselbe Eig. (Naturwiss. **15**. 768. Bonn.) E. JOSEPHY.

J. Hausen, *Kupfer als Werkstoff.* Einige der neueren Forschungen über das Gefüge, den Einfluß der Fremdbestandteile u. die Korrosion werden besprochen. (Apparatebau **39**. 231—33. Berlin.) WILKE.

G. Tammann und **A. Heinzel**, *Über die Krystallitenorientierung im Aluminium.* An Al-Blechen verschiedenen Walzgrades wurde die Orientierung der Krystallite beobachtet u. mit der von gewalztem Cu verglichen (vgl. Ztschr. Metallkunde **19**. 82; C. **1927**. I. 2473). Weitere Unterss. erstreckten sich auf die Orientierung in rekrystallisierten Al-Blechen u. in Al-Guß. (Ztschr. Metallkunde **19**. 338—41. Göttingen.) LÜDER.

C. M. Hoke, *Methoden der Behandlung von Gold- und Platinabfällen.* Nach einer Besprechung der verschiedenen Arten von Abfällen, Vorteilen u. Nachteilen der eigenen Raffination u. der Vorbedingungen für eine erfolgreiche Raffination wird die Raffination im Hause als bisweilen vorteilhaft bezeichnet, was an einem besonderen Beispiel gezeigt wird. (Metal Ind. [New York] **25**. 240—42 u. Metal Ind. [London] **31**. 39. Jewelers Technical Advice Co., New York.) WILKE.

Otto Feußner, *Die Rekrystallisation des Silbers und Platins.* An Hand von Verss. an Ag u. Pt zeigte Vf. die Abhängigkeit der Korngröße von der Verformung nach dem Tempern bei verschiedenen Tempp. der Beginn der Rekrystallisation des Ag liegt bei 250—300°, des Pt bei 650°. Die Ergebnisse sind in Kurven u. Zahlentafeln zusammengestellt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 342—45. Hanau.) LÜDER.

A. G. C. Gwyer und **H. W. L. Phillips**, *Die Konstitution der Aluminiumlegierungen mit Silicium und Eisen.* (Fortsetzung von S. 2102.) *Al-Si-Fe-Legierungen.* Außer schon früher festgestellten Bestandteilen, nämlich Al, Si, $FeAl_3$ u. X, wurden andere ternäre Körper, die mit β, δ u. ζ bezeichnet werden, nachgewiesen. Die Bestandteile β u. X sind feste Lsgg., die Al, Si u. Fe enthalten. Es wurden die Konst. u. Struktur der Legierungen von 0—20% Fe u. 0,30% Si eingehend untersucht, während eine allgemeine Unters. über den Teil ausgeführt wurde, der an der Al-Si-Seite liegt. (Metal Ind. [London] **31**. 245—46.) WILKE.

Fuchs, *Aluminiumlegierung „Aldrey"* (*Drahtlegierung 3*). Vf. beschreibt die Eigg. der neuen veredelbaren Al-Legierung „Aldrey", die dem „Aludur" ähnelt u. neben Al aus 0,4% Mg, 0,5—0,6% Si u. 0,3% Fe besteht. Wegen der nur geringen Menge hinzulegierter Metalle hat sie eine hohe elektr. Leitfähigkeit u. ist für Freileitungen sehr geeignet. (Ztschr. Metallkunde **19**. 361—62. Berlin-Siemensstadt.) LÜ.

O. Bauer und **O. Vollenbruck**, *Die Eigenschaften des Scleronmetalls.* Gußblöcke (Gießtemp. 750°, Kokillentemp. 280°) wurden gerüttelt u. nicht gerüttelt unteruntersucht. Metallograph. waren keine Unterschiede feststellbar. Aus den Analysen kann man folgern, daß auch das Scleron zur „umgekehrten" Blockseigerung neigt. Die Zusatzmetalle zum Al (Zn, Cu, Mn) finden sich vorwiegend in den Randschichten angereichert u. nehmen mehr nach der Mitte zu ab. Diese Seigerung ist aber im allgemeinen nicht sehr erheblich, am ausgesprochensten noch bei Zn u. Cu im oberen Teile des Blockes. Die gepreßten u. veredelten Rundstangen hatten eine Durchschnittsanalyse von: 0,35% Si, 3,14% Cu, 0,49% Fe, 0,72% Mn, 13,20% Zn, 0,077% Li u. Rest Al. Die D. betrug bezogen auf W. von 4° 3,0099 u. 3,0074 bezogen auf den luftleeren Raum. In der aus Al-Zn-Mischkrystallen bestehenden Grundmasse sind kleine, rundliche Krystalliten einer Cu-Al-Verb. (vermutlich $CuAl_2$) eingebettet. In 1%ig. NaCl-Lsg. steht das Scleronmetall dem Rein-Al in der Spannungsreihe sehr nahe, so daß es sich in NaCl-Lsg. ähnlich wie Al verhalten wird. Das Scleron weist hohe Festigkeit bei guter Dehnung auf. Elastizitätsmodul in kg/qcm: 722 000 bis 725 000, Streckgrenze in kg/qcm 3800—3814, Bruchgrenze in kg/qcm 4842—4890, % Dehnung, 10,98 u. 11,1 u. % Querschnittsverminderung 14,5—17,6. Die Bearbeitbarkeit durch schneidende Werkzeuge ist sehr gut, ebenso auch die Polierbarkeit. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem Sonderheft **3**. 78—88. Berlin-Dahlem.) WILKE

Willi Claus und **Bernhard Dango**, *Zur Kenntnis der Entmischungserscheinungen bei Aluminium-Kupferlegierungen.* Die beim Vergießen der „amerikan." Legierung (92% Al, 8% Cu) auftretende Entmischung wurde näher untersucht, u. zwar eine Anreicherung des Eutektikums in der Außenzone u. im Kern festgestellt, die jedoch bei Gußstücken normaler Wandstärke so gering ist, daß eine Beeinträchtigung der mechan. Eigg. nicht zu befürchten ist. Vff. führen die Entmischung auf ein gleichzeitiges Auftreten von normaler u. umgekehrter Blockseigerung zurück. (Ztschr. Metallkunde **19**. 358—60. Berlin.) LÜDER.

Arthur Phillips und **L. W. Thelin**, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung der β-Transformation in Kupfer-Zink-Legierungen.* Das Raumgitter des β-Messing ist raumzentriert. Der Raumgitterparameter steigt mit dem Zn-Geh. β-Messing mit 51,1% u. 50,4% Cu haben Gitterkonstst. von d_{100} 2,956 Å resp. d_{100} 2,974 Å. β-Messing oberhalb der Transformationstemp. ist ebenfalls raumzentriert. Der Parameter beträgt bei 520° 3,007 Å. (Journ. Franklin Inst. **204**. 359—68. Yale Univ.) WILKE.

A. Travers und **Houot**, *Beitrag zur Untersuchung der Letter-Metallegierungen und der Metalle Blei und Zinn.* Untersucht wurden mit dem Dilatometer von CHEVENARD die ternären Legierungen *Pb-Sn-Sb* u. die binären *Pb-Sn* in bezug auf das Anlassen bei konstanter Temp. u. folgender Schwindung. Nach diesem Verf. kann man die Spuren der Härtung feststellen u. besonders den Einfluß einiger Tausendstel von Pb auf Sn oder von Sn auf Pb beobachten. Die Härtung der ternären Lettermetalllegierungen steigt mit dem Anteil an Sn, mit der Gießtemp. u. mit der Abkühlungsgeschwindigkeit. Sb scheint keinen Einfluß auszuüben. Die dilatometr. Unters. der binären Legierungen zeigt, daß bei 0,0—1% Sn das in Kokillen geschmolzene Pb Härteerscheinungen aufweist, daß aber nach einem Glühen auf 200° nur vom festen Zustand aus gehärtet werden kann. In den Pb-Sn-Legierungen nimmt die Härte mit dem Sn-Geh. zu. Ein Maximum der Härte wurde bei 16% Sn gefunden. Auf Grund der wiederholten Umschmelzungen nimmt hauptsächlich der Sn-Geh. ab, u. zwar wegen seiner Oxydation. Die Zusätze sollten demnach reicher an Sn als an Sb sein. (Rev. Métallurgie **24**. 541—54.) KALPERS.

Edmund R. Thews, *Erklärung der Messingmetallurgie.* III. (II. vgl. S. 2007.) Einer der am wenigsten beachteten Punkte in der Messingschmelzerei ist der, daß große Mengen der Legierung von genau gleicher Zus. u. mechan. Eigg. im Flammofen hergestellt werden können, was auch bei sorgfältigster Arbeit mit kleinen Chargen nie erreicht werden kann. Die Herdauskleidung u. der Vorteil der Anwendung elektr. Öfen werden zum Schluß behandelt. (Foundry **55**. 683—85.) WILKE.

F. Ostermann, *Kritische Temperaturen beim Glühen von Messingdraht.* Messingdraht, dessen Zus. in unmittelbarer Nähe der α-Sättigungsgrenze liegt, zeigt häufig beim Glühen einen gleichzeitigen Abfall von Festigkeit u. Dehnung. Als Ursache dieser Erscheinung wurde die Ggw. sehr kleiner β-Mengen an den Korngrenzen der α-Krystalle festgestellt, die wahrscheinlich der Wrkg. von Verunreinigungen gleichkommen. Der Arbeit sind Kurven, Schliffbilder u. eine Zahlentafel beigefügt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 349—51. Menden i. W.) LÜDER.

Bernward Garre, *Ersatz der Zug- und Torsionsfestigkeitsprüfung von Eisen- und Stahldrähten durch Kugeleindrücke.* Nach den angegebenen Verss. lassen sich die Zug- u. Torsionsfestigkeitsprüfungen von Fe-Drähten unter gewissen Bedingungen in vielen Fällen mit genügender Genauigkeit durch Ausmessen des größten Durchmessers von Kugeleindrücken auf den Drähten ersetzen. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **31**. 557—59. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.) EISNER.

G. Fiek und **G. Sachs**, *Seigerungen und Festigkeitseigenschaften.* Auch der Zugvers. läßt die schlechten mechan. Eigg. stark geseigerter Querschnittsteile in I-Trägern erkennen, dabei ist vor allem die Bruchquerschnittsverminderung bei geseigertem Material stets geringer als im reineren Material der Randteile. Verss. am Flansch, dem Übergang von Steg zu Flansch u. dem Steg zeigen, daß der Verformungswiderstand der Seigerungszone um wenig größer als der des reinen Materials ist, das Formänderungsvermögen ist merklich geringer. Besonders Proben aus dem Übergang von Steg zu Flansch sind häufig sehr spröde. Die schlechten Festigkeitseigg. dieser Übergangsstelle dürfte wohl neben anderem auch darauf zurückzuführen sein, daß dieser Querschnittsteil beim Walzen besonders ungünstig beansprucht wird. (Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem Sonderheft **3**. 88—93. Berlin-Dahlem.) WILKE.

v. Göler und **G. Sachs**, *Zur Entstehung des Gußgefüges.* Die Frage der Gefügeausbildung ist ein Problem der Wärmeleitung. Es werden dann Gießverss. mit *Zn* im Messingrohr verschiedener Gestalt angeführt u. daraus einige Regeln über die Abhängigkeit der Gefügeausbildung vom Querschnitt der Kokille abgeleitet. Dann werden der behinderte Wärmeabfluß an einspringenden Ecken verbunden mit Lunkerbildung u. Anhäufung von Verunreinigungen sowie die ähnlichen Vorgänge (Krystallisation unterkühlter Lsgg.) behandelt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71**. 1353—57. Kaiser Wilh.-Inst. für Metallforsch., Berlin-Dahlem.) WILKE.

Willi Claus und **Fritz Goederitz**, *Über den Einfluß der Formart auf die Materialeigenschaften von gegossenem Aluminium und Aluminium-Gußlegierungen.* Rein-Al, die „deutsche" (88% Al, 10% Zn, 2% Cu) u. die „amerikan." Legierung (92% Al, 8% Cu) wurden in verschiedene Gießformen, nämlich die Trockensandform, die Naßsandform u. die Fe-Kokille vergossen u. ihre mechan. Eigg. geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Schliffbildern] wiedergegeben. (Gießerei-Ztg. **24**. 516—20. Berlin.) LÜDER.

Alfred Gradenwitz, *Oberflächenschutz und Oberflächenveredelung von Aluminium und anderen Leichtmetallen.* Ing. B. JIROTKA, New York, hat ein neues Verf. zur Herst. von Überzügen ausgearbeitet. Es wird ein rein chem. Tauchverf. benutzt. Im allgemeinen handelt es sich um alkal. Lsgg., die z. B. K_2CO_3 u. $KHCO_3$, u. U. mit einer Beigabe der entsprechenden Na-Salze, enthalten. Hierzu kommen die Salze des für den Überzug zu verwendenden Metalles; alle zu Al elektronegativen Metalle liefern gute u. haltbare Überzüge. Manchmal wird eine in W. l., O_2-abgebende Verb., z. B. ein chromsaures Salz, hinzugefügt. Bei *Cu*-Überzug hat sich z. B. folgendes Bad bewährt: 25 g krystallisiertes $CuSO_4$, 25 g K_2CO_3, 25 g $KHCO_3$ + 10 g K_2CrO_4 in 2,5 l gelöst. Dabei haftet der Überzug sehr fest, denn bei Zerreißproben trat bis zur Streckgrenze keinerlei Veränderung der Oberfläche ein, u. erst nach Überschreitung dieses Punktes war an der Einschnürstelle ein leichtes Hellerwerden der Oberfläche, niemals ein Abplatzen des Überzuges zu bemerken. (Apparatebau **39**. 229—31.) WIL.

C. Jahn, *Moderne Verzinkungsöfen für Rohre und Rohrformstücke.* (Metallbörse **17**. 2191—92. Berlin.) EISNER.

S. Wernick, *Die Verhütung der Korrosion durch Galvanisierung.* II. *Die Erzeugung eines guten Niederschlages.* (I. vgl. C. **1927.** II. 1755.) Vf. bespricht die Maßregeln zur Erzielung eines dichten u. gut haftenden galvan. Nd. u. die Ursachen von Fehlern. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3.** 385—88.) JUNG.

H. Reininger, *Die Korrosion der Metalle und ihre Beziehung zu den wichtigsten Kraftfahrzeugbaustoffen.* (Auto-Technik **16.** Nr. 17. 21—23. Leipzig.) LÜDER.

Metals Recovery Co., New York, übert. von: **Ralph E. Sayre**, New Rochelle, N. Y., *Erzkonzentration* durch Flotation des Erzbreis in Ggw. von *Thiourethan*, ($C_6H_5NHCSOCH_3$, $C_6H_5NHCSOC_2H_5$, $C_6H_5NCH_3CSSC_2H_5$). (**A. P. 1 640 218** vom 23/7. 1925, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

Ferdinand Dietzsch, Valparaiso, Chile, *Behandlung von Erzen und Konzentraten.* (**D. R. P. 449 635** Kl. 40 a vom 3/11. 1923, ausg. 17/9. 1927. E. Prior. 13/8. 1923. — C. **1926.** I. 1282.) KÜHLING.

Charles Tyndale Evans, Titusville, V. St. A., *Stahllegierungen.* Die Legierungen enthalten neben Eisen 3,5—7,75% Cr, 10—20% Ni, 0,4—1% C, 0,4—2,5% Mn, 0,5—2,5% Si, gegebenenfalls 0,05—0,35% Cu u. möglichst geringe Mengen Schwefel u. P. Bei der in üblicher Weise erfolgenden Herst. gibt man zweckmäßig der M. unmittelbar vor oder während des Schmelzens etwas Zr in Form von FeZr oder SiZr oder etwas Ce oder Ti zu, welche sich in der fertigen Legierung aber nicht nachweisen lassen. Die Erzeugnisse sind rostsicher, beständig gegen organ. u. verd. Mineralsäuren, sowie gegen Alkalien; sie können leicht mechan. bearbeitet werden u. werden dabei härter. (**A. P. 1 639 989** vom 18/4. 1922, ausg. 23/8. 1927.) KÜHLING.

Central Alloy Steel Corp., Massillon, übert. von: **Walter M. Farnsworth**, Canton, V. St. A., *Verwertung von Abfällen kohlenstoffarmer Chromstähle.* Die Abfälle werden im elektr. Ofen unter stark reduzierenden Bedingungen, besonders unter Zusatz von FeSi zusammengeschmolzen. Es findet keine Aufnahme von C u. kein Verlust an Cr statt. (**A. P. 1 641 326** vom 24/8. 1926, ausg. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Chemical and Metallurgical Corp. Ltd. und **Stanley Cochran Smith**, London, *Behandlung von zinkhaltigen Erzen und Rückständen.* (**D. R. P. 449 636** Kl. 40 a vom 29/1. 1925, ausg. 17/9. 1927. E. Prior. 29/1. 1924. — C. **1926.** I. 1279.) KÜHLING.

Walter O. Snelling, Allentown, V. St. A., *Anreicherungen von Zinnerzen.* Die Zinnerze werden zerkleinert, von spezif. leichteren Bestandteilen mechan. getrennt u. elektrolyt. oder mittels, zweckmäßig aus Zn u. verd. HCl entwickeltem nascierendem H_2 reduziert. Das entstandene metall. Sn wird durch Aufstreuen auf amalgamierte Platten, an denen das Sn haftet, oder durch das Schaumschwimmverf. von den noch vorhandenen Beimengungen getrennt. (**A. P. 1 638 279** vom 31/10. 1925, ausg. 9/8. 1927.) KÜHLING.

United States Smelting, Refining & Mining Co., Portland, Maine, übert. von **Gustaf Newton Kirsebom**, Salt Lake City, Utah, *Kontrollieren der Schwefelbildung in Sinterungsmaschinen*, d. h. Apparaten in Pb-Hütten, woselbst PbS-Erze oder halbgeröstete Prodd. erzeugt werden. Man verwendet As_2O_3, um den elementaren S in As_2O_3 überzuführen: $As_2O_3 + 6\,S = As_2S_3 + 3\,SO_2$. Da sich in dem Verbrennungsgas gewöhnlich O_2 vorfindet, wird das As_2O_3 zersetzt nach: $As_2S_3 + 9\,O = As_2O_3 + 2\,SO_2$. (**A. P. 1 640 837** vom 16/11. 1925, ausg. 30/8. 1927.) KAUSCH.

Duisburger Kupferhütte, übert. von: **Karl Mattenklodt** und **Hans Schramm**, Duisburg, *Aufarbeiten metallhaltiger Lösungen.* Die Lsgg., welche *Cu, Zn* u. andere Metalle neben Chloriden u. Sulfaten der Alkalien enthalten u. z. B. beim Auslaugen chlorierend gerösteter Pyrite u. dgl. gewonnen werden, werden zwecks Fällung des Cu mit $Zn(OH)_2$ versetzt, andere Schwer- u. etwa vorhandene Edelmetalle mittels metall. Zn gefällt, aus dem Filtrat Alkalisulfat ausgeschieden, mittels $CaCl_2$ die Sulfate in Chloride verwandelt u. mittels $Ca(COH)_2$ aus der Lsg. $Zn(OH)_2$ gefällt. (**A. P. 1 639 610** vom 17/11. 1926, ausg. 16/8. 1927. D. Prior. 9/4. 1925.) KÜHLING.

William H. Weiser, Dallas, V. St. A., *Härten von Kupfer.* Geschmolzenes Cu wird innig mit MgO verrührt. Die Erzeugnisse sind durch Härte u. Beständigkeit gegen Salzwasser ausgezeichnet u. besonders für Zwecke des Schiffbaus u. zur Herst. chirurg. Instrumente geeignet. (**A. P. 1 638 076** vom 11/10. 1923, ausg. 9/8. 1927.) KÜ.

Walter Glaeser, Brooklyn, V. St. A., *Aufarbeiten von Zinnobererz.* Das fein gepulverte u. gesiebte Erz wird mit der den vorhandenen Metallen äquivalenten Menge HCl vermischt, Hypochloritlsg. zugegeben, die Mischung mit CO_2 oder $NaHCO_3$ u.

schließlich mit HCl behandelt. Die entstandene Lsg., welche $HgCl_2$ u. $HgSO_4$ enthält, letzteres aus $HgCl_2$ u. der H_2SO_4 entstanden, welche sich aus dem Schwefel des Zinnnobers gebildet hat, wird entweder mit Metall, wie Fe, Zn, Cu, Al o. dgl., oder mit einer Lsg. von $HgNO_3$ behandelt. Im ersteren Falle bildet sich Amalgam, aus dem metall. *Hg* abgetrieben wird, im letzteren *HgCl*. (**A. P. 1 637 481** vom 14/11. 1924, ausg. 2/8. 1927.) KÜHLING.

Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Neuhausen, *Leichtmetalle aus ihren Legierungen.* Die Legierungen, z. B. eine Fe-Si-Al-Legierung werden zweckmäßig im elektr. Lichtbogenofen u. unter Evakuieren über den Kp. des Leichtmetalls erhitzt u. die entweichenden Metalle, z. B. *Aluminium*dämpfe, in einer dem Erhitzungsraum angeschlossenen Kammer aufgefangen u. in fl. Zustand stetig abgezogen. Um die Bldg. von Carbiden des Leichtmetalls durch Rk. der destillierenden Metalldämpfe mit den Lichtbogenelektroden zu vermeiden, wird deren Querschnitt so gering gewählt, daß sie sich über die Dissoziationstemp. der Carbide erhitzen. (**Schwz. P. 121 147** vom 14/12. 1925, ausg. 16/6. 1927.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Veredelung von Aluminium-Zinklegierungen.* (**D. R. P. 445 714** Kl. 40 d vom 23/11. 1923, ausg. 16/6. 1927. — C. **1927.** II. 739.) KÜHLING.

De Bats Metals Co., Bloomfield, übert. von: **Jean H. L. de Bats**, East Orange, V. St. A., *Legierungen.* Etwa 20 Teile Ni werden in einem Graphittiegel mit der Mischung von je etwa 40 Teilen gepulvertem Cr u. W, oder anderen Metallen der Chromgruppe, überschichtet u. das Ni mittels Induktionsströme auf eine Temp. erhitzt, welche oberhalb seines, aber unterhalb der FF. der Metalle der Chromgruppe liegt. Letztere werden mechan. mit dem Ni gemischt u. die größtenteils fl. gewordene Mischung von verschlackten Teilen abgegossen. Die Legierungen sind durch große Härte ausgezeichnet. (**A. P. 1 639 330** vom 24/1. 1924, ausg. 16/8. 1927.) KÜHLING.

W. Schrobsdorff, Berlin-Schöneberg, *Legierungen.* Die Legierungen enthalten wenigstens 50% Ta oder Nb oder Ta u. Nb neben einem Metall, welches keine Carbide bildet, wie Co, Cu oder Ni, einem Metall der Platingruppe oder einem Carbid des Cr, U, Mo oder W oder mehreren dieser Stoffe. Die Legierungen sind durch Härte ausgezeichnet u. eignen sich besonders zur Herst. von Werkzeugen. (**E. P. 274 866** vom 19/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 21/7. 1926.) KÜHLING.

Philip W. Davis, Cambridge, V. St. A., *Abscheiden von Antimon aus Bleilegierungen.* Die Rohstoffe, vorzugsweise Abfallsammlerplatten, werden in eisernen Kesseln unter Zusatz etwa des dreifachen der im Rohstoff vorhandenen Antimonmenge an reiner oder antimonhaltiger Bleiglätte geschmolzen u. bei Tempp., welche den F. der Bleiglätte, 600—883°, je nach dem Geh. der Glätte an Sb, nicht übersteigen, einige Zeit kräftig durchgerührt. Der Geh. des Pb an Sb sinkt bei dieser Behandlung innerhalb etwa $^1/_4$ Stde. auf 0,05%. Will man das Sb ganz oder bis auf Spuren entfernen, so wird das zunächst erhaltene Erzeugnis ein zweites Mal der gleichen Behandlung, zweckmäßig unter Verwendung antimonfreier Glätte unterzogen, aber bei Tempp., welche oberhalb des F. der reinen Glätte liegen. (**A. PP. 1 640 486** u. **1 640 487** vom 11/1. 1926, ausg. 30/8. 1927.) KÜHLING.

Muraji Torii, Kamakuragori, Japan, *Lötmittel für Aluminium und Aluminiumlegierungen*, bestehend aus 20—70% Zn, 20—70% Sn, 5—35% Pb, 3—50% Cd, 1—5% Zinnphosphid u. 1—5% Mg. Die Bestandteile werden unter allmählicher Steigerung der Temp. auf 330° gemischt, die Mischung auf 420° gebracht u. gegossen. (**A. P. 1 640 161** vom 7/8. 1924, ausg. 23/8. 1927.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Voß, *Neue Synthesen in der Lösungsmittelindustrie.* Die verschiedenen Wege zur Gewinnung von Methanol werden besprochen. (Kunststoffe **17.** 79—80. 132—34. 205—07.) SÜVERN.

Harvey S. Garlick, *Isopropylalkohol. Ein wertvolles Lösungsmittel und Ersatzmittel für Äthylalkohol.* Vork., Darst. u. techn. Gewinnung, Eigg. u. Verwendung des *Isopropylalkohols.* (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3.** 392—94.) JUNG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Durchführung katalytischer Dehydrierungen.* Zu den Reff. nach E. PP. 262 120 u. 263 877; C. **1927.**

II. 864. 1619 ist folgendes nachzutragen: Das Verf. ermöglicht außer der Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen auch diejenige von *hydroaromat. KW-stoffen* sowie von *Aminen* zu *Nitrilen*. Z. B. leitet man *Terpentinöl* dampfförmig bei 540° über auf Bimsstein gefälltes ZnS bzw. bei 600° über festes Zn-Phosphid. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich neben unverändertem Ausgangsstoff ca. 50 bzw. 20% *p-Cymol*, Kp. 175°, abscheiden. — *Isobutylamin* gibt beim Überleiten über ein Gemisch von ZnS u. MARQUARTscher M. (hochfeuerfestes Prod. aus ganz reinem Kaolin u. Al_2O_3) bei 475°, bzw. über ein Gemisch gleicher Teile Cd- u. Zn-Arsenid bei 500° in quantitativer bzw. sehr guter Ausbeute *Isobuttersäurenitril*, Kp. 100—102°. Das abgespaltene Gas enthält mehr als 95% H_2. — Leitet man *Tetrahydronaphthalin* dampfförmig bei 650° über eine Kontaktmasse aus festem Ni-Antimonid, erhältlich durch Erhitzen gleicher Moll. gepulverten Ni u. Sb im H_2-Strom, so erfolgt reichliche H_2-Entw. u. im Kondensator scheidet sich *Naphthalin* krystallin. ab. In ähnlicher Weise erhält man aus *Cyclohexan Bzl.* — Bei der katalyt. Dehydrierung höherer Alkohole von den Propylalkoholen aufwärts, zu Aldehyden oder Ketonen mit den angeführten oder beliebigen Katalysatoren enthält der bei der Rk. abgespaltene H_2, nachdem man ihn in üblicher Weise von den gebildeten Aldehyden oder Ketonen befreit hat, noch beträchtliche Mengen dieser niedrig sd. Dehydrierungsprodd. Zur Vermeidung von Verlusten an diesen wertvollen Verbb. wäscht man den abgespaltenen H_2, gegebenenfalls unter Kühlung, mit den zu dehydrierenden höheren Alkoholen selbst. Da die Sättigungstension der Alkohole wesentlich schwächer als diejenige der Aldehyde u. Ketone ist, u. diese andererseits in den Alkoholen ll. sind, gelingt es so, den H_2 nahezu vollständig von den flüchtigen Verunreinigungen zu befreien. Beim Erhitzen oder Verdampfen des bzgl. Alkohols vor der Dehydrierung werden die in ihm gel. Aldehyde oder Ketone ausgetrieben u. können in bekannter Weise wiedergewonnen werden. Z. B. wird der bei der Dehydrierung von *Isobutylalkohol* mit ZnO bei 420° abgespaltene H_2 in einer Waschkolonne mit Isobutylalkohol, der im Gegenstrom entgegengeführt wird, gewaschen. Der Isobutylalkohol absorbiert den *Isobutyraldehyd* vollständig. Aus der 1—2% *Aldehyd* enthaltenden Lsg. kann jener durch Erwärmen leicht wiedergewonnen werden. Vorteilhaft verwendet man zum Erhitzen des Alkohols die Abwärme der den Ofen verlassenden Dehydrierungsprodd. Zuerst werden die gel. sehr flüchtigen Aldehyde oder Ketone ausgetrieben u. dann verdampft erst der A. (**F. P. 624 980** vom 23/11. 1926, ausg. 30/7. 1927. D. Priorr. 27. u. 30/11. 1925, 4/1. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Ralph H. Mc Kee, New York, V. St. A., *Herstellung von Dialkylsulfaten*. Man behandelt Alkohole bei ca. 30° mit SO_2Cl_2. — Z. B. gibt man unter starkem Rühren bei ca. 30° 1 Mol. SO_2Cl_2 zu 2 Moll. *A.*, erhitzt dann zur Entfernung des überschüssigen SO_2Cl_2 auf 100—120°, wobei das Chlorid abdest., kühlt dann auf ca. 60° ab u. gießt in k. W. Hierbei setzt sich das *Diäthylsulfat* als schwere Fl. ab, die mit frischem W. gewaschen u. getrocknet wird. Durch Dest. des Waschwassers kann der überschüssige A. zurückgewonnen werden. Analog lassen sich *Dimethylsulfat*, *Dibutylsulfat* u. *Diamylsulfat* erhalten. Wesentlich ist, daß das SO_2Cl_2 zu dem Alkohol u. nicht umgekehrt der letztere zum Chlorid gegeben wird, da sonst Bldg. von Alkylschwefelsäuren erfolgen würde. (**A. P. 1 641 005** vom 21/5. 1923, ausg. 30/8. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Clement Loftus Long, **Francis George Willson** und **Thomas Sherlock Wheeler**, London, *Herstellung von Halogenhydrinen*. Man läßt Cl_2 durch reines W. absorbieren u. die Lsg. auf einen oder mehrere KW-stoffe mit einer oder mehreren Olefinbindungen einwirken. — In einen Reaktionsturm wird z. B. W. einfließen gelassen u. im Gegenstrom von unten her kontinuierlich Cl_2 eingeleitet. Die HOCl enthaltende Lsg. fließt in einen zweiten Reaktionsturm, in den vom Boden her kontinuierlich C_2H_4 eingedrückt wird. Die Vorr. ist so ausgebildet, daß gasförmiges Cl_2 mit gasförmigem C_2H_4 nirgends in Berührung kommt. Das entstehende *Äthylenchlorhydrin* wird dauernd aus der zirkulierenden Fl. abgezogen, so daß nur 8—10% in dieser gel. bleiben, u. in den ersten Reaktionsturm die äquivalente Menge W. von obenher kontinuierlich zufließen gelassen. Will man aus der hauptsächlich Äthylenchlorhydrin u. HCl enthaltenden wss. Lsg. das *wasserfreie Chlorhydrin* gewinnen, so stellt man aus ihr gasförmiges *Äthylenoxyd* her u. behandelt dieses unter Kühlung mit der molekularen Menge trockenem HCl-Gas. Das Verf. liefert ohne Mitverwendung anorgan. Basen oder Salze gute Ausbeuten an Halogenhydrinen. (**E. P. 265 259** vom 2/10. 1925, ausg. 3/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris, *Herstellung von Chloral.* Ein Gemisch von A. u. CH_3CHO wird bei Ggw. oder Abwesenheit eines Katalysators mit Cl_2 behandelt u. das Reaktionsprod. mit einer wss. Lsg. von CH_3CHO unter weiterem Einleiten von Cl_2 verseift. — Als Katalysator eignet sich $FeCl_2$. Das Verf. ermöglicht die restlose Überführung des A. in Chloral. Man leitet z. B. unter anfänglicher Kühlung in ein Gemisch von 97%ig. *A.* u. *CH_3CHO* einen raschen Cl_2-Strom ein, läßt die Temp. allmählich ansteigen u. erhitzt dann zum Kochen. Unter intermediärer Bldg. von *Acetal* u. *Trichloracetal* entsteht *Chloralalkoholat* unter Einw. des bei der Acetalbildung erhaltenen W. Der gleichzeitig freiwerdende A. wird seinerseits sofort chloriert. Nach 30 Stdn. gibt man langsam eine wss. *CH_3CHO*-Lsg. hinzu u. leitet langsam unter Erwärmen weitere 24 Stdn. Cl_2 ein. Das Reaktionsprod. besteht dann fast ausschließlich aus *Chloralhydrat.* (**F. P. 612 396** vom 27/6. 1925, ausg. 22/10. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Soc. des Produits Chimiques de Clamecy, Clamecy, Frankreich, *Destillation von roher Holzessigsäure* Rohe Holzessigsäure trennt man in Fraktionen, die 1. Methylalkohol, Methylacetat u. Aceton u. 2. Allylalkohol u. CH_3COOH enthalten, durch eine Dest., bei der die CH_3OH-Dämpfe mit Bzn. oder dgl. behandelt werden, um eine Mischung mit konstantem Kp. zu erzeugen, die gekühlt, mit W. gemischt u. vom Alkohol durch Dekantieren getrennt wird. (**E. P. 269 927** vom 22/4. 1927, Auszug veröff. 22/6. 1927. Prior. 22/4. 1926.) KAUSCH.

Louis Honoré Fauque, Paris, *Herstellung hochprozentiger Essigsäure aus Calciumacetat.* In einen Steingutturm wird über einem mit Steingutscherben belegten Rost aus demselben Material eine körnige Paste von rohem *Ca-Acetat* mit ca. 30% W. gebracht. Unter dem Rost wird gasförmige HCl eingeführt, diese steigt durch die Paste auf, wobei sie von letzterer absorbiert wird. Unter Erwärmung wird das Ca-Acetat fl. Man bringt dann die mit HCl-Gas gesätt. Fl. in zwei gesonderte Behälter, setzt die der HCl äquivalente Menge trockenes Ca-Acetat zu u. erwärmt unter Rühren auf 40°. Schließlich dest. man die Fl. in einer mit Kühler versehenen Blase ab. Das Destillat besteht aus 70—80%ig. *CH_3CO_2H.* Der Rückstand enthält eine gesätt. $CaCl_2$-Lsg. u. teerige Stoffe. Die bei der Rektifikation der rohen Säure erhaltenen sauren Abwässer können zum Befeuchten von pulverförmigem Ca-Acetat zwecks Herst. einer 30%ig. Paste dienen. (**F. P. 612 595** vom 10/3. 1926, ausg. 26/10. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Haarmann & Reimer Chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H. (Erfinder: **Max Kerschbaum**), Holzminden, *Darstellung moschusartig riechender Lactone* mit einem Lactonring von mehr als 12 Gliedern, 1. darin bestehend, daß gesätt. oder ungesätt. Halogenfettsäuren, deren Halogen sich mindestens in 12-Stellung, am besten in 15- oder 16-Stellung zur CO_2H-Gruppe befindet, mit Ag_2O behandelt oder ihre Metallsalze in einem indifferenten Lösungsm. erhitzt oder sie im Vakuum dest. werden. — 2. Anwendung des Verf. 1. zur Abscheidung von moschusartig riechenden Lactonen aus vegetabil., nach Moschus riechenden Drogen, darin bestehend, daß die hergestellten Extrakte verseift u. auf übliche Weise von den übrigen Bestandteilen abgetrennten Oxycarbonsäuren nach 1. in die Lactone zurückverwandelt werden. — Z. B. wird *Jodjuniperinsäure*, F. 76°, aus *Juniperinsäure*, F. 93—94°, nach BOUGEAULT u. BOURDIER (vgl. C. **1910**. I. 1980) erhältlich, mit Ag_2O unter Zusatz von Bzl. mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten die Benzollsg. abfiltriert, das Ag-Salz gut mit Ä. oder Bzl. ausgewaschen, die vereinigte Lsg. mit verd. NaOH gewaschen u. das beim Absieden zurückbleibende Öl im Vakuum dest. Man erhält ein *Öl* von sehr starkem Moschusgeruch, $Kp._{12}$ 170—180°, gibt beim Verseifen die *Juniperinsäure* (Hexadecanol-[16]-säure-[1]), die leicht in die *Brom-* oder *Jod-(16)-hexadecansäure-(1)* umwandelbar ist. — Unterwirft man das *Ag-Salz* der *Brom-(16)-hexadecansäure-(1)* bei 300—350° Ölbadtemp. der Vakuumdest., so geht bei 150—170° ein stark nach Moschus duftendes *Öl* über, das beim Verseifen die *Dihydroambrettolsäure* [*Hexadecanol-(16)-säure-(1)*] liefert. — *Brom-(15)-pentadecansäure-(1)*, F. 65°, gibt beim Erhitzen mit Ag_2O in Bzl. unter Rückfluß ebenfalls ein stark nach Moschus riechendes *Öl*, $Kp._{11}$ 160—180°, aus dem durch Verseifen mit NaOH *Pentadecanol-(15)-säure-(1)*, F. 83—84°, entsteht (hierzu vgl. auch KERSCHBAUM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 902; C. **1927**. I. 2530). (**D. R. P. 449 217** Kl. 12 o vom 6/3. 1926, ausg. 17/9. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, und **Wilhelm Michael**, Ludwigshafen a. Rh.), *Katalytische Herstellung von Cyan-*

wasserstoff. (**D. R. P. 449 730** Kl. 12 k vom 18/7. 1922, ausg. 21/9. 1927. — C. **1924.** II. 545 [F. P. 568 423].) KÜHLING.

Martin Battegay und **Alexis Rasumejew**, Mülhausen i. E., *Herstellung aromatischer Nitroverbindungen.* Man läßt N_2O_4 auf aromat. KW-stoffe in Ggw. überschüssiger konz. H_2SO_4 einwirken. — Die Nitrierung erfolgt so leicht u. glatt im Sinne der Gleichung: $R \cdot H + N_2O_4 + H_2SO_4 = R \cdot NO_2 + SO_2(OH) \cdot O \cdot NO + H_2O$. Z. B. mischt man *Bzl.* mit H_2SO_4, D. 1,82, u. leitet unter Rühren bei 20° in das Gemisch reines oder mit Luft gemischtes N_2O_4, wobei die Temp. nicht über 24° steigen soll. Das N_2O_4 wird völlig absorbiert u. die H_2SO_4 rot gefärbt. Nach mehrstd. Stehen zieht man die $SO_2(OH) \cdot O \cdot NO$ enthaltende Säure ab. Das mit W. u. Na_2CO_3 gewaschene, kaum gefärbte Prod. enthält neben unverändertem Bzl. reines *Nitrobenzol*, das bei seinem Kp. restlos übergeht. — Man kann auch zu der H_2SO_4 ein Gemisch von *Bzl.* u. N_2O_4 bei 10—15° allmählich oder zum *Bzl.* die H_2SO_4 u. N_2O_4 gleichzeitig zugeben. In analoger Weise erhält man aus *Toluol* ein Gemisch von 65% *o-* u. 35% *p-Nitrotoluol*, — sowie aus *Chlorbenzol* ein hauptsächlich *p-Nitrochlorbenzol* enthaltendes Prod. (**E. P. 262 097** vom 19/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. F. Prior. 24/11. 1925. **F. P. 619 224** vom 24/11. 1925, ausg. 29/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung aromatischer Amine* durch Red. von in W. unl. aromat. Mononitroverbb., dad. gek., daß man diese in Ggw. von W. mit $(NH_4)_2S$ oder solches enthaltenden Gemischen in der Wärme behandelt. — Das $(NH_4)_2S$ kann auch in Mischung mit l. oder wl. Sulfiden oder anderen Zusätzen, wie NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_4Cl, verwendet werden. Z. B. wird *Nitrobenzol* mit wss. $(NH_4)_2S$-Lsg., enthaltend 9,3% S u. 17,6% NH_3, bzw. mit staubfein gemahlenem FeS, $(NH_4)_2S$-Lsg. u. 20%ig. NH_3 in einem mit Al ausgekleideten eisernen Rührautoklaven 6—8 Stdn. über 100°, zweckmäßig 110—115°, erhitzt. Der Druck geht hierbei allmählich von 8 auf 7 at zurück u. bleibt schließlich konstant. Nach dem Erkalten kann das in einer Ausbeute von über 90% bzw. 100% der Theorie erhältliche *Anilin* abgelassen u. ohne weiteres dest. werden. — In ähnlicher Weise lassen sich aus *Nitrotoluolen* die *Toluidine* herstellen. (**D. R. P. 449 405** Kl. 12 q vom 1/5. 1923, ausg. 19/9. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von symmetrischen Diarylguanidinen.* Man läßt 1 Mol. eines Salzes eines S-Alkylisothioharnstoffs auf 2 oder mehr Moll. eines Arylamins einwirken. — Z. B. wird *Anilin* mit *S-Äthylisothioharnstoffhydrobromid*, bzw. *S-Methylisothioharnstoffhydrojodid*, bzw. *S-Benzylisothioharnstoffhydrochlorid* in Ggw. von etwas W. solange auf 100—130° erhitzt, bis kein *Mercaptan* mehr überdest. Das überschüssige Anilin wird aus dem Reaktionsprod. mit Ä. entfernt u. der Rückstand mit NaOH alkal. gemacht. Man erhält so *symm. Diphenylguanidin*, Krystalle, F. 148—149°, wl. in W., ll. in A. u. Ä. — Analog gewinnt man aus *S-Äthylisothioharnstoffhydrobromid*, *o-Anisidin* u. wenig W. das *Bis-o-methoxyphenylguanidin*, fettig glänzende Blättchen, F. 120°, swl. in W., ll. in organ. Lösungsmm., gibt beim Kochen mit Alkali den entsprechenden *Harnstoff*, *Hydrobromid* aus A. oder Aceton Krystalle, F. 195—196°, ll. in W. Die Prodd. finden in Form ihrer ll. Salze *therapeut.* Verwendung. (**E. P. 262 155** vom 30/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. D. Prior. 30/11. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Arthur Binz und **Curt Räth**, Berlin, *Herstellung organischer Arsenoverbindungen.* Mischungen von einer Arsinsäure u. einem Arsin der aromat. bzw. heterocycl. Reihe werden, zweckmäßig bei 15° oder unter Kühlung, mit Reduktionsmitteln, wie Na_3PO_2, behandelt. — Es erfolgt hierbei, unter intermediärer Red. der Arsinsäure zum Arsinoxyd, ohne äußere Wärmezufuhr mit hohen Ausbeuten die Bldg. gut in Alkalien l. Arsenoverbb. Z. B. wird zu einer k. Lsg. von *2-Oxypyridin-5-arsinsäure* in wss. HCl das durch Red. von *4-Oxy-3-nitrobenzol-1-arsinsäure* mit Zn-Staub u. HCl erhältliche *3-Amino-4-oxyphenylarsin* gegeben. Die k. klare Mischung versetzt man mit Na_3PO_2 u. etwas KJ, schüttelt $^1/_2$ Stde., gibt weitere Mengen des Reduktionsmittels hinzu u. läßt 12 Stdn. unter Luftausschluß stehen. Hierbei fällt das *2,4'-Dioxy-3'-amino-5,1'-arsenopyridinbenzol* (vgl. Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt, F. PP. 613 691 u. 618 126; C. **1927.** II. 1082) in einer Ausbeute von 94% der Theorie aus. (**E. P. 255 861** vom 15/7. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. D. Prior. 22/7. 1925.) SCHO.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Derivaten von Aminometallmercaptosulfonsäuren und deren Salzen.* Man läßt Formaldehyddisulfitnatrium auf Aminometallmercaptosulfonsäuren oder deren Salze ein-

wirken. — (Hierzu vgl. auch A. P. 1 633 626; C. **1927**. II. 1081). Z. B. gibt man zu einer wss. Lsg. des *Na-Salzes* der *β-Amino-α-auromercaptoäthansulfonsäure*, erhältlich durch Einw. einer alkoh. KSH-Lsg. auf *β-Amino-α-chloräthansulfonsäure* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 446 [1882]) u. Einführung von Au in die *Aminomercaptoäthansulfonsäure, Formaldehyddisulfitnatrium* u. erhitzt die Lsg. auf 90°. Nach dem Abkühlen fällt man das *Dinatriumsalz* der *β-Iminomethylennatriumsulfit-α-auromercaptoäthansulfonsäure*, fast farbloses in W. ll. Pulver mit 39% Au, mit CH_3OH aus. — In ähnlicher Weise erhält man aus dem *Na-Salz* der *4-Amino-2-argentomercaptobenzol-1-sulfonsäure* u. *Formaldehyddisulfitnatrium* das *Dinatriumsalz* der *4-Iminomethylennatriumsulfit-2-argentomercaptobenzol-1-sulfonsäure*, hellgelbes, in W. sll. Pulver mit 24% Ag. Die gegenüber den Ausgangsstoffen ungiftigen u. beständigen Verbb. finden *therapeut.* Verwendung. (**E. P. 270 729** vom 4/5. 1927, Auszug veröff. 29/6. 1927. D. Prior. 5/5. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aldehyden.* Aliphat. oder aromat. Carbonsäuren werden in Dampfform bei erhöhter Temp. u. in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren mit CO oder dieses enthaltenden Gasgemischen behandelt. — Am besten arbeitet man bei Tempp. zwischen 250 u. 500°. Die Rk. kann unter beliebigem Druck durchgeführt werden. Z. B. werden 3 Voll. CH_3CO_2H-Dampf zusammen mit 100 Voll. *CO* über einen auf 280° erhitzten Co-Fe-Katalysator geleitet. Aus dem Reaktionsgemisch kann der *Acetaldehyd* durch Kühlung u. Waschen ausgeschieden werden. — Leitet man ein Gemisch von 2 Voll. *Benzoesäuredampf* u. 100 Voll. *CO* bei 400° über einen Fe-Katalysator so wird *Benzaldehyd* in guter Ausbeute gewonnen. — Ebenso erhält man *Benzaldehyd* aus *Benzoesäure*, wenn man bei 180° ein Gemisch von gleichen Voll. *CO* u. N_2 über Benzoesäure u. das entstandene Gemisch bei 360—390° über einen durch Red. eines innigen Gemenges von Cr_2O_3 u. Fe_2O_3 erhältlichen Katalysator leitet. Das Gemisch $N_2 + CO$ läßt sich auch durch *Generator-* oder *Hochofengas* ersetzen. — Ein ähnliches Ergebnis erzielt man auch beim Überleiten eines Gemenges von 8 Voll. *Benzoesäure*dampf u. 100 Voll. eines 60% CO 30% N_2 bzw. CO_2 u. 10% Wasserdampf enthaltenden Gases über einen Katalysator aus Ce, Cr u. Fe bei 380—400°. Als Nebenprod. entsteht hierbei *Bzl.* (**E. P. 267 925** vom 14/3. 1927, Auszug veröff. 11/5. 1927. D. Prior. 19/3. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., *Verfahren zur Gewinnung von hochprozentigem Anthracen und Carbazol aus Rohanthracen*, 1. darin bestehend, daß man Rohanthracen unter Zusatz von KOH in Ggw. eines neutralen bei 280—320° sd. Lösungsmittels, wie KW-stoffen der Paraffinreihe, ohne das gebildete W. abzudest. auf ca. 260—300° erhitzt u. das Carbazolkalium bzw. das auskrystallisierende Anthracen aus der Lsg. abscheidet. — 2. darin bestehend, daß man zu dem Rohanthracen außer KOH noch CaO oder ein anderes Erdalkalioxyd zugibt u. beträchtlich unterhalb 300° sd. neutrale Lösungsmm. verwendet. — Z. B. wird ein Gemisch von *Rohanthracen* mit einem Geh. von ca. 50% *Anthracen*, einem KW-stoff der Paraffinreihe, Kp. 260—320°, u. der dreifachen, der theoret. für die Überführung von Carbazol in die K-Verb. erforderlichen Menge KOH unter gründlichem Rühren auf 260—280° erhitzt, bis die Rk. beendet ist. Das *Carbazolkalium* setzt sich ab u. wird h. von der Lsg. abgepreßt. Das Filtrat wird abgekühlt, das auskrystallisierende *Anthracen* abgetrennt u. mit Bzl. gewaschen. Man erhält ein Prod. mit einem Reinheitsgrad von ca. 95% u. einer Ausbeute von über 90% der Theorie, das ohne vorherige Reinigung durch Sublimation unmittelbar zu *Anthrachinon* oxydiert werden kann. Das Carbazolkalium wird mit einem Lösungsm. gewaschen u. gibt nach Zers. mit h. W. oder Dampf *Carbazol* mit einem Reinheitsgrad von ca. 85%. — Setzt man zu dem Rohanthracen noch CaO, so läßt sich die Menge des KOH erheblich verringern, das Carbazolkalium in sandiger Form abscheiden u. ein erheblich unterhalb 300° sd. Lösungsm. verwenden. Ferner kann man alsdann von einem sogar nur 30% Anthracen enthaltenden Rohanthracen ausgehen. Z. B. wird eine Lsg. von 30%ig. *Rohanthracen* in einem zwischen 220 u. 260° sd. KW-stoff der Paraffinreihe mit einem beträchtlichen Überschuß CaO u. der 2—3-fachen der theoret. erforderlichen Menge KOH versetzt u. das Gemisch unter gründlichem Rühren auf ca. 220° bis zur beendeten Umsetzung des Carbazols zur K-Verb. erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben. Man erhält ein *Anthracen* von ca. 97% Reinheitsgrad oder höher, sowie ein hochprozentiges *Carbazol*. (**E. P. 233 734** vom 11/5. 1925, Auszug veröff. 8/7. 1925. Tschechoslowak. Prior. 12/5. 1924 u. **E. P. 236 170** [Zus.-Pat.] vom 11/5. 1925, Auszug veröff. 19/8. 1925. Tschechoslowak. Prior. 28/6. 1924.

F. P. **597 594** vom 4/5. 1925, ausg. 24/11. 1925. Tschechoslowak. Priorr. 12/5. u. 28/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Martin Battegay und **Jean Véchot**, Frankreich, *Herstellung von Salzen des Phenylpiaselenazoniums und seiner Substitutionsprodukte.* Salze des o-Aminodiphenylamins oder seiner Substitutionsprodd. werden mit H_2SeO_3 oder deren Derivv. kondensiert. — (Hierzu vgl. auch Bull. Soc. chim. France [4] **37**. 1271; C. **1926**. I. 935.) (F. P. **592 181** vom 24/3. 1924, ausg. 28/7. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Louis Marie Rousseau, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Theobromin aus Kakao oder Kakaoabfällen.* Der bei der erschöpfenden Extraktion von Kakao oder Kakaoabfällen mit W. u. $Ca(OH)_2$ gewonnene wss.-erdalkal. Auszug wird mit einem Fe-Salz gefällt. — Hierbei entsteht ein kolloidales Fe-Hydrat, das das Theobromin u. etwas Farbstoff in eine Art Fe-Lack überführt. Man stellt zunächst durch Titration den Geh. des Auszugs an Theobromin u. freiem $Ca(OH)_2$ fest, neutralisiert dann die Lsg. genau mit verd. H_2SO_4 u. setzt die berechnete Menge $FeSO_4$ zu. Nach starkem Rühren läßt man 24 Stdn. stehen u. scheidet den Nd. durch Filtrieren oder Ausschleudern ab. Nach dem Trocknen wird der Nd. in üblicher Weise auf reines *Theobromin* weiterverarbeitet. Das Verf. vermeidet das bisher erforderliche Eindampfen der wss.-erdalkal. Lsg. u. die hierzu benötigte Aufwendung erheblicher Brennstoffmengen. (F. P. **584 781** vom 26/10. 1923, ausg. 13/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Schicht A. G. (Erfinder: **Adolf Grün** und **Richard Limpächer**), Aussig, Elbe, *Darstellung von Phosphatiden.* Zu dem Ref. nach E. P. 222 463, F. P. 586 637 u. Schwz. P. 115 823; C. **1927**. I. 2450 ist folgendes nachzutragen: An Stelle der reinen Diglyceride lassen sich auch Lsgg. der Diglyceride in Triglyceriden, d. h. in neutralen Fetten, verwenden. Ferner lassen sich die gewöhnlichen Diglyceride durch solche ersetzen, die ein oder zwei Radikale von therapeut. wirksamen Säuren, wie der Jodbehensäure oder Salicylsäure, an Stelle der gewöhnlichen Fettsäuren (Stearinsäure oder Palmitinsäure) an das Glycerin gebunden enthalten. Z. B. wird das aus *Monostearin* u. *Jodbehensäurechlorid* erhältliche *Jodbehenostearin*, wl. Krystalle, F. 36,6°, VZ. 208,1, mit 15,5% J, geschmolzen u. in die Schmelze P_2O_5 eingerührt. Nach einigen Min. setzt man *Cholindicarbonat* zu u. knetet bis zum Erstarren der Mischung. Es wird dann in h. Bzn. gel., vom Cholinphosphat abfiltriert, das Filtrat mit alkoh. NaOH neutralisiert, die Lsg. konz., bis beim Abkühlen reichliche Krystallisation erfolgt u. durch Umfällen aus Aceton gereinigt. Das die Säurekomponente des *Sajodins*, die *Jodbehensäure*, enthaltende *Phosphatid* ist von den gewöhnlichen lecithinartigen Prodd. äußerlich nicht verschieden. — Das aus *Monosalicylsäureglycerinester* durch Einw. von *Stearinsäurechlorid* bei Ggw. von Pyridin erhältliche *Salicylostearin*, etwas zähe, bei 54,6—55° schm. Krystalle, neigt zur Bldg. unterkühlter Schmelzen u. Mischformen von niedrigerem F., VZ. 233°, gibt in ähnlicher Weise mit P_2O_5 u. *Cholindicarbonat* bei 50—60° ein *Salicylostearolecithin*, gelbstichige, krümelige Krystalle. — Bei Verwendung von in Triglyceriden gel. Diglyceriden bezieht sich das Molekularverhältnis 1 : 1 : 2 auf das gel. Mol. Diglycerid. (D. R. P. **449 532** Kl. 12 q vom 4/9. 1924, ausg. 17/9. 1927. Tschechoslowak. Prior. 27/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

L. J. Hooley, *Über Farbnamen: Die Kunst der Wortbildung.* Es wird untersucht, ob allgemeine Gesichtspunkte bei der Bldg. u. Wahl der Namen zu finden sind. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 525—27.) SÜVERN.

H., *Die elektrische Bleiche.* Beschreibung der Bleichelektrolyseure von HAAS u. OERTEL, von SIEMENS u. HALSKE, SIEMENS-SCHUCKERT u. des SIEMENS-BILLITER-Verf. (Ztschr. ges. Textilind. **30**. 573—74.) SÜVERN.

J. H., *Aus dem Reiche der Katalysatoren.* Unter den bekannten katalyt. Rkk. wird besonders die katalyt. Zers. von Bleichlaugen u. von H_2O_2 sowie die Wrkg. der Enzyme kurz behandelt. (Ztschr. ges. Textilind. **30**. 566—67.) SÜVERN.

H. G. Smolens, *Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd.* Die Eigg. des H_2O_2, die Wrkg. des Alkalis, Temp. beim Bleichen, Unter- u. Überbleichen, Rauhsein der gebleichten Ware u. Bleichfehler werden besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 545—49.) SÜVERN.

George Rice, *Die Funktion der Enzyme beim Bleichen und Färben.* In Betracht kommen Diastafor u. *Polyzime*, das aus besonderen Pilzkulturen gewonnen wird. Die bei der Verwendung der Enzympräparate innezuhaltenden Tempp. sind angegeben,

eine Vorrichtung zur Gewebebehandlung ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 555—56.) SÜVERN.

A. R. Thompson jr., *Verwendungen von Hydrosulfit in der Textilindustrie.* Die Herst. der wichtigsten Hydrosulfite u. Sulfoxylate u. ihre Verwendung beim Färben, Drucken u. Abziehen ist behandelt. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 496—500.) SÜVERN.

Raffaele Sansone, *Praktische Hinweise für die Erzielung klarer Färbungen auf Textilstoffen.* XXX. Angaben über Überfärben, allgemein beim Färben zu beobachtende Vorsichtsmaßregeln, verschiedene Jiggereinrichtungen u. eine Färbevorr. für durchlaufende Ware. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 445—50. 479—80. 532 bis 535.) SÜVERN.

P. Cuveley, *Bleichen und Färben von Strümpfen aus Viscoseseide mit Teilen und Effekten aus mercerisierter Baumwolle.* Einzelheiten der innezuhaltenden Arbeitsweise. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **5**. 973—79.) SÜVERN.

W. A. Edwards und **G. F. Hardcastle**, *Färben von Strumpfwaren, die gemischte Fasern enthalten.* Die verschiedenen Mischungen werden besprochen. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 249—51.) SÜVERN.

William B. Nanson, *Färben von Baumwollgarn mit direkten Farbstoffen.* Das Färben mit Diazotierungs- u. Entwicklungsfarbstoffen sowie die Nachbehandlung der Färbungen mit Metallsalzen ist beschrieben. (Cotton **91**. 989—91.) SÜVERN.

Ivar Refsaas, *Das Färben von Papier.* Einzelheiten über Papierfärberei mit Angaben über das spektroskop. Verh. der Farbstoffe. (Zellstoff u. Papier **7**. 427 bis 429.) SÜVERN.

J. W. Lamb, *Färben von Leder.* Zusammenfassende Darst. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3**. 389—90.) JUNG.

H. Lint, *Naphthol AS auf Seide.* Das Färben unentbasteter, das Entbasten u. Färben u. das Färben beschwerter Seide ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 432—34.) SÜVERN.

S. G. Barker, **H. R. Hirst** und **P. N. Lambert**, *Beziehung zwischen Belichtungszeit und Farbstoffverlust durch Verschießen.* Mitgeteilte Kurven lassen erkennen, daß der Farbstoffverlust mit steigender Belichtungszeit geringer wird, bei doppelter Belichtungszeit tritt weniger als doppelter Farbverlust ein. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 263—64.) SÜVERN.

J. J. Hedges, *Atmosphärische Feuchtigkeit und das Verschießen von Farbstoffen.* Unter dem für ultraviolette Strahlen durchlässigen Vitaglas wurden Färbungen über verschiedenen Glycerin-W.-Mischungen mittels einer Hanovialampe bestrahlt. Säuregrün G zeigte bei einer relativen Feuchtigkeit von 90% eine etwa 50% größere Farbabnahme als bei 40% relativer Feuchtigkeit bei gleich langer Belichtung. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 261—62.) SÜVERN.

S. G. Barker und **H. R. Hirst**, *Ein Vergleich im Verschießen von Färbungen in tropischer und englischer Sonne sowie bei künstlichem Licht.* Belichtungsverss. werden beschrieben. Wichtig ist die Beobachtung der Feuchtigkeit beim Belichten u. Lagern. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 254—61.) SÜVERN.

Walter C. Holmes, *Tautomerismus aminierter Farbstoffe mit Änderung in der Konzentration.* Der Tautomerismus aminierter Farbstoffe mit Änderung der Konz. in wss. Lsg. wird nicht beeinflußt durch Änderungen der Wasserstoffionenkonz. Er beruht auf der Restaffinität des Lösungsm., Zusatz ungesätt. Stoffe wirkt ebenso wie große Verdünnung mit W. A., Essigsäure oder Aceton können bei spektrophotometr. Unterss. verwendet werden, um in Lsgg. solcher Farbstoffe Konzentrationsveränderungen zu verhindern. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 429—32.) SÜVERN.

L. Voigt, *Supramin- und Siriusfarben.* Färberische Eigg. der Hauptvertreter dieser ziemlich lichtechten Farbstoffe. Kurze Erläuterung der Färbeweise bei Garnen, Seide u. Halbwolle. (Ztschr. ges. Textilind. **30**. 602—03.) HELLER.

Eric B. Higgins, *Azofarbstoffe.* Die Arbeit beschäftigt sich mit den 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden. Die bei der Herst. der Arylide möglichen Rkk. werden besprochen. Schädigungen, die mit Brenthol AS (2,3-Oxynaphthoesäureanilid), Salopolseife u. NaOH-Lsg. präparierte Stücke beim Liegen an der Luft erleiden, beruhen auf der Wrkg. des CO_2 der Luft. Die Wrkg. des in der Praxis mitverwendeten CH_2O wird besprochen. Das freie Arylid hat Ketonstruktur, ist also kein Phenol u. kuppelt nicht, das Na-Salz in der Enolform kuppelt. Daher der schädliche Einfluß der Säure auf die zur Färbung vorbereiteten Stücke u. die Möglichkeit, durch Säure verursachte Mißfärbungen durch Alkali zu bessern. CH_2O reagiert nun wahrscheinlich mit den

NH-Gruppen unter Bldg. einer wenn auch labilen, doch das Entstehen der Ketoform verhindernden Verb. In saurem Medium hingegen bildet sich eine α,α-Methylenverb., die beständig ist u. mit den fest besetzten α-Stellungen die Kupplung verhindert. Acyliert man 2,3-Oxynaphthoesäure durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, stellt das Chlorid her u. führt es in das Anilid über, so erhält man einen bei 152° schm. Körper, den man auch erhält, wenn man das gewöhnliche 2,3-Oxynaphthoesäureanilid mit Essigsäure u. Essigsäureanhydrid kocht. Dieser Körper ist aber nicht das O-Acetylanilid, dieses entsteht vielmehr, wenn man das Anilid mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade kocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids im Vakuum erhält man einen ziegelroten Körper, der bei etwa 130° unter Zers. schm., sich schon beim Trocknen bei 90—100° zers. u. beim Kochen mit W. in den gelben oben erwähnten Körper vom F. 152° übergeht. Der ziegelrote Körper ist das O-Acylderiv., der gelbe die N-Verb. Ersterer kuppelt nicht, sein Übergang in das N-Isomere kann an dem Maße der Kupplung verfolgt werden. Durch Kochen der O-Acylverb. mit überschüssigem Pyridin wurde eine Verb. von 1 Mol. Acetoxynaphthoesäureanilid u. 1 Mol. Pyridin hergestellt, die sich als färber. vorteilhaft erwies, deren techn. Einführung aber nicht gelang. Ihr Verh. ist näher beschrieben. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 213—19.) SÜVERN.

H. R. Hirst und **P. E. King**, *Eine Methode zum Nachweis vollständiger Entwicklung von Indigosolen und Soledonfarben auf Wolle.* Gewisse Indigosolfärbungen, die mit ultraviolettem Licht zum Vergleich verblichener u. unverblichener Stellen untersucht wurden, zeigten an der ursprünglichen Färbung stark violette Fluorescenz, nicht aber an Stellen, die mehrere Wochen belichtet waren. Auch in verschiedener Weise oxydierte Indigosolfärbungen zeigten in manchen Fällen starke Fluorescenz, in anderen nicht. Vollkommen oxydierte Färbungen fluorescieren nicht, Oxydationsprodd. des Indigotins fluorescieren. Unoxydiertes oder unentwickeltes Indigosol O läßt sich durch verd. NH_4OH oder Na_2CO_3 von der Wolle entfernen, die dann nicht mehr fluoresciert. Auch im Fadeometer lassen sich Fluorescenzerscheinungen beobachten. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 266—67. Leeds.) SÜVERN.

F. Peterhauser, *Weitere Notizen über die Indigosole.* (Vgl. Journ. Soc. Dyers Colourists **42**. 152; C. **1926**. II. 1338.) Neuere Indigosolmarken werden aufgezählt. Für die Wollfärberei werden die Indigosole eingeteilt in solche, die sauer gefärbt u. kalt (25—30°), warm (50—55°) u. heiß (85°) entwickelt werden. Das Verh. der Indigosole beim Ätzen mit HNO_3 wird besprochen. Die Erzielung reibechterer Färbungen unter Mitverwendung von Walkerde DHP ist näher erläutert. Seide wird mit den Indigosolen ebenso gefärbt wie Wolle, für Baumwolle kommt das Pflatschen oder Behandeln auf dem Jigger, Abquetschen oder Schleudern ohne Waschen u. Entwickeln auf einem besonderen Bade in Betracht. Es gibt Indigosole, die direkt auf Baumwolle ziehen, sie sind aber noch nicht im Handel. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 251—53.) SÜVERN.

A., *Indanthrenfarben.* Außer den Indanthrenfarben sind auch die zur Herst. indanthrenechter Färbungen u. Drucke in Betracht kommenden Prodd. besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. **30**. 547—48.) SÜVERN.

John L. Crist, *Die Herstellung von Schwefelfarbstoffen.* Die Herst. von Schwefelgelb rötlich aus m-Toluylendiamin, seinen Formyl-, Diformyl- oder Aldehydderivv. u. Benzidin sowie von Schwefelmarineblau aus dem Indophenol aus p-Nitrosophenol u. o-Toluidin ist beschrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **16**. 500—03.) SÜVERN.

E. O. Rasser, *Casein als Farbbindemittel.* ANTONYs fl. Casein besitzt große Bindekraft, gibt den Farben höchste Leuchtkraft u. Feuer, hält sich unbegrenzt ohne Zers., gibt gute Anstriche u. Malereien u. ist billig u. bequem. (Kunststoffe **17**. 197 bis 198.) SÜVERN.

Felix Hebler, *Zur Bewertung von Terpentinölen und Ersatzlösungsmitteln.* Die verschiedenen Terpentinöle zeigen unter sich erhebliche Unterschiede in bezug auf Peptisation u. Quellung von Wachsemulsoiden, alte, verharzte Öle sind wirksamer als frisch destillierte, desgleichen die bei höherer Temp. sd. Anteile (Öle aus Holz, Stubben). Die „Ersatzmittel" sowie entcampherte Terpentinöle bleiben durchweg weit hinter den Terpentinölen zurück. Als rasch durchführbare Methode zur Kontrolle der genannten Erscheinungen erwies sich die Feststellung der Viscosität. Je viscoser die Emulsion, desto weiter ist die Quellung u. Peptisation fortgeschritten, die „körnige" Emulsion wird mit steigender Viscosität „glatter" u. infolge Pepti-

sation homogener. Mikroaufnahmen sind beigefügt. (Farbe u. Lack **1927**. 472—74. Hannover.) SÜVERN.

Clyde A. Barbour jr., Monroe, V. St. A., *Ruß*. Die Erzeugung von Ruß erfolgt durch Verbrennen von Gasen bei ungenügendem Luftzutritt unter verändertem Druck innerhalb eines Raumes, welcher von einem Gehäuse umgeben ist, dessen Wände mit verstellbaren Luftzuführungs- u. mit Saugröhren versehen sind. Durch den Hohlraum zwischen dem Behälter, in welchem die Rußbldg. stattfindet u. dem ihn umgebenden Gehäuse wird während der Rußbldg. ein Luftstrom gesaugt, welcher zur Regelung der Temp. in der Rußkammer dient. (**A. P. 1 638 722** vom 11/6. 1926, ausg. 9/8. 1927.) KÜHLING.

Canada Carbide Co., Ltd., Montreal, Kanada, *Ruß*. (Vgl. C. **1926**. II. 2340.) Ein endotherm. gasförmiger KW-stoff, wie C_2H_2, wird, gegebenenfalls in Mischung mit anderen gasförmigen KW-stoffen, wie Erdgas, mit gewöhnlicher oder niedriger Temp. zweckmäßig durch von außen mit Luft, CO_2 o. dgl. gekühlte Röhren in eine, vorzugsweise aus keram. Stoffen hergestellte Kammer geleitet u. dort plötzlich auf Dissoziationstemp. erhitzt. Ein geringer Geh. des oder der Gase an O_2 ist unbedenklich. Die Dissoziation erfolgt unter gewöhnlichem oder mäßig erhöhtem Druck. (**E. P. 274 573** vom 24/4. 1926, ausg. 18/8. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Feinverteilte Deckfarbstoffe enthaltende Erzeugnisse*. Wss. Breie feinst verteilter anorgan. oder organ. Deckfarbstoffe werden mit Harzen, höheren Fettsäuren oder sogenannten Weichmachungsmitteln (trocknende oder nicht trocknende Öle, Toluolsulfamide, Triphenylphosphat, Phthalsäureester u. dgl.) einzeln oder zu mehreren versetzt, welche in organ. Fll. l. sind. Diese Stoffe umhüllen die Einzelteilchen der Farbstoffe u. bewirken, daß diese auch nach dem Trocknen sich leicht wieder in feine Aufschwemmungen bringen lassen, z. B. in Lacklsgg. (**Schwz. P. 121 109** vom 23/9. 1925, ausg. 16/6. 1927. D. Priorr. 1/10. 1924, 22/1. u. 8/6. 1925.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Immerheiser** und **Bodo Zschimmer**, Ludwigshafen a. Rh.,) *Herstellung von lichtechten Farblacken*. (**D. R. P. 449 539** Kl. 22 f vom 12/4. 1925, ausg. 15/9. 1927. — C. **1927**. I. 1233 [F. P. 608 301].) KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

O. de Vries und **N. Beumée-Nieuwland**, *Untersuchungen über konservierten Latex*. V. *Einige weitere Angaben über die Latexkonservierung mit Ammoniak*. (IV. vgl. Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië **10**. 149; C. **1926**. II. 115.) Um den Latex 24 Stdn. zu konservieren, sind mindestens 0,07% NH_3 nötig. Der Rückgang des NH_3-Titers ist hauptsächlich durch Verdunstung des NH_3 bedingt. Liegt aber die Alkalität unter 0,15-n. gegen Methylrot, so können auch bakterielle Zerss. Säuren erzeugen, die NH_3 binden, das dann erst mit MgO in Freiheit gesetzt werden muß. Die Koagulation erfolgt bei 0,03—0,04 n alkal. gegen Methylrot oder sauer gegen Phenolphthalein. Bei Dest. mit MgO wird stets 0,01—0,03%, bei bakterieller Zers. bis 0,06% mehr NH_3 gefunden. An NH_4MgPO_4 erhält man 1,1—1,3 g/l, alles vorhandene Mg, aber nur $^1/_4$ P_2O_5, wovon der Rest anscheinend komplex gebunden ist. (Arch. Rubbercultuur Nederl. Indië **11**. 289—316. [317—24.].) GROSZFELD.

O. de Vries und **N. Beumée-Nieuwland**, *Untersuchungen über konservierten Latex*. VI. *Weitere Angaben über Kautschuk aus Ammoniaklatex*. (V. vgl .vorst. Ref.) Die Änderungen in der Vulkanisationszeit von Kautschuk aus NH_3-Latex verschiedenen Alters sind anscheinend vom Geh. an freiem NH_3, gesamten NH_3- u. N-Geh. unabhängig. Die Vulkanisationsbeschleuniger bilden daher anscheinend nur einen sehr kleinen Teil der gesamten N-Substanz. Das Minimum der Vulkanisationszeit wurde in Latex mit 20 ccm NH_3-Lsg. in etwa 4 Stdn., mit 12,5 ccm in etwa 24 Stdn. mit 7,5 ccm in etwa 1 Woche erreicht. Kautschuk aus 1 : 50 verd. NH_3-, Latex enthielt 0,11% Asche u. 0,12% wss. Extrakt, also auch hier durch starkes Verdünnen keine Abnahme der Nebenbestandteile unter ein Minimum. Beim Aufbewahren hält Kautschuk aus NH_3-Latex sich gut, selbst nach einigen Jahren kein Klebrigwerden, Viscosität u. Plastizität wie bei den Kontrollproben, Zugfestigkeit u. Kurvenneigung unverändert, Vulkanisationszeit, wie sonst, zunehmend. Hautkautschuk durch Verdampfen von NH_3-Latex enthielt 1,2—2,0% Asche, 0,53—0,95% N,

hatte hohe Viscosität, n. bis hohen $D._{30}$ u. war teilweise sogar sehr hart u. wenig plast. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië **11**. 325—42. [343—46.].) GROSZFELD.

R. Riebl, *Aufbewahrungsversuche von mit Ameisensäure koaguliertem Kautschuk.* Anschließend an die früheren Verss. (vgl. DE VRIES, SPOON u. RIEBL, Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië **9**. 763; C. **1926**. I. 510) wurde festgestellt, daß die mit Essigsäure u. Ameisensäure koagulierten Kautschukproben im vulkanisierten u. nicht vulkanisierten Zustande beim Aufbewahren sich gleich verhielten. Ameisensäure ist daher der Essigsäure als Koaguliermittel gleichwertig. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië **11**. 354—66. [367—69.].) GROSZFELD.

L. Candee & Co., New Haven, Connecticut, V. St. A., *Kaltvulkanisieren von Schuhen aus Kautschuk.* Kautschukgegenstände, wie Schuhe, werden mit einem weichen, klebrigen Überzug aus vulkanisierbaren Ölen überzogen u. dann zur Erzielung einer harten Oberfläche mit Halogen oder Schwefelhalogenverbb., wie Chlor, Brom, Schwefelchloride, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Seleniumoxychlorid usw. behandelt. Die Behandlung erfolgt in einem Raume durch Hindurchleiten von Luft, die die genannten Verbb. enthält. Zur Neutralisierung eines Überschusses leitet man NH_3-haltige Luft durch. (**E. P. 274 357** vom 15/1. 1927, ausg. 11/8. 1927.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von vulkanisiertem Kautschuk aus Kautschukmilchsaft.* Man vermischt Kautschukmilchsaft mit NH_3, ZnO, Schwefel u. einem Beschleuniger, wie *Zinkdithiobenzoat*; durch den Zusatz von NH_3 wird die die Vulkanisation beschleunigende Wrkg. des Zinkdithiobenzoats herabgesetzt, so daß die Mischung nicht bei gewöhnlicher Temp. vulkanisiert. Nach dem Verdunsten des W. bei gewöhnlicher Temp. erhält man ein Gemisch, das bei gewöhnlicher Temp. in 24—48 Stdn. vulkanisiert. An Stelle des Dithiobenzoats kann man andere nicht N-haltige sich vom CS_2 ableitende Vulkanisationsbeschleuniger verwenden. (**A. P. 1 641 573** vom 22/9. 1925, ausg. 6/9. 1927.) FRANZ.

Revere Rubber Co., Chelsea, Massachusetts, übert. von: **John Mc Gavack**, Elmhurst, New York, *Herstellung von Kautschuk enthaltenden plastischen Massen.* Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk in CCl_4, Chlf., Bzl. usw. mit H_2SO_4 u. gibt hierzu eine Lsg. von CH_2O; man erhitzt unter Rückfluß auf 100°, vermischt das Prod. mit W., destilliert das Lösungsm. ab, wäscht mit W. säurefrei u. trocknet. Man formt bei 140—160° unter Druck. An Stelle des Formaldehyds kann man auch Furfurol, Butylaldehyd usw. verwenden; man kann ferner mit den Aldehyden Phenole zusetzen. (**A. P. 1 640 363** vom 3/7. 1923, ausg. 30/8. 1927.) FRANZ.

Revere Rubber Co., Chelsea, Massachusetts, übert. von: **John Mc Gavack**, Jackson Heights, New York, *Herstellung von Kautschuk enthaltenden plastischen Massen.* Man behandelt vulkanisierten Kautschuk mit einem Kautschuklösungsm., wie Bzl., u. leitet in die Kautschukdispersion Cl_2 ein bis der Cl-Geh. etwa 56—58% beträgt, hierzu gibt man Phenol u. CH_2O-Lsg. u. erwärmt unter Rückfluß, nach dem Entfernen des Cl-Überschusses u. des Lösungsm. durch Wasserdampfdest. wird getrocknet. Man formt bei etwa 145—150° unter hohem Druck. (**A. P. 1 640 364** vom 24/3. 1925, ausg. 30/8. 1927.) FRANZ.

American Glue Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Charles H. Campbell**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Vermischen von löslichen Füllstoffen mit Kautschuk.* Man vermischt den Kautschuk in einer Knetvorr. mit den l. Füllstoffen, wie Eiweißstoffe, unter Erwärmen u. gleichzeitigem Anfeuchten mit W., zweckmäßig durch Zerstäuben, dann wird das Mischen unter Erwärmen fortgesetzt, bis das W. wieder verdunstet ist. Es wird eine gleichmäßige Verteilung des Füllstoffes erzielt. (**A. P. 1 640 818** vom 22/10. 1926, ausg. 30/8. 1927.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung eines hydrierten Derivates des Kautschuks.* Man mastiziert Kautschuk unter Luftabschluß u. reduziert hierauf mit H_2 katalytisch. Man kann die Mastizierung in einer H_2-Atmosphäre vornehmen, hierauf den Hydrierungskatalysator zusetzen u. dann hydrieren, man kann den Katalysator auch vor der Mastizierung zusetzen. Der so gewonnene Hydrokautschuk ist beständig gegen chem. u. physikal. Einflüsse, er soll als *Imprägnierungsmittel, Lack, Klebstoff* usw. verwendet werden. (**Schwz. P. 121 111** vom 22/3. 1926, ausg. 16/6. 1927.) FRANZ.

American Glue Co., Boston, Massachusetts, übert. von: **Charles H. Campbell**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Wiedergewinnen von Kautschuk.* Man vermischt den Alt-

kautschuk mit der Fe-Verb. von Eiweiß u. entvulkanisiert dann. (**A. P. 1 640 817** vom 22/10. 1926, ausg. 30/8. 1927.) FRANZ.

George J. Miller, Douglas, Arizona, *Wiedergewinnen von Kautschuk aus Altkautschuk.* Man zerkleinert den Altkautschuk, z. B. Automobilreifen, erwärmt mit Petroleum auf 120—190°, bis der Kautschuk gelöst ist; nach dem Abkühlen entfernt man die festen Verunreinigungen durch Absitzenlassen oder durch Filtrieren u. fällt den vulkanisierten Kautschuk durch Zusatz von A. u. eines mit A. u. Petroleum mischbaren Lösungsm., wie CS_2, CCl_4, Bzl. Der gefällte Kautschuk kann durch Lösen in einem Kautschuklösungsm. u. Fällen gereinigt werden. (**A. P. 1641598** vom 22/12. 1926, ausg. 6/9. 1927.) FRANZ.

C. O. Carlsson, Göteborg, Schweden, *Regenerieren von Kautschuk.* Man löst den vulkanisierten Kautschuk in Teerölen, trennt vom Ungelösten durch Schleudern o. dgl. u. fällt den Kautschuk aus der Lsg. durch A. (**E. P. 274 387** vom 15/3. 1927, ausg. 11/8. 1927.) FRANZ.

Joseph D. Campano, Berkeley, Heights, N. J., *Mischung zum Zustopfen von Löchern in Automobilreifen*, bestehend aus 16 Unzen W., 4 Unzen Zucker, 2 Unzen Flachssamen u. $4^1/_2$ Unzen NaCl. (**A. P. 1 641 066** vom 17/6. 1926, ausg. 30/8. 1927.) KAUSCH.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Antonin Rolet, *Die Industrie der duftenden Pflanzen im Südwesten.* Vf. gibt eine ausführliche Schilderung der Entw. u. Verbreitung der südfranzös. Riechstoffindustrie, sowie der dort kultivierten u. verarbeiteten Pflanzen u. Blüten, ihrer Ernten u. der verschiedenen Methoden zur Gewinnung der in der Parfümerie verwendeten natürlichen Blütenprodd. (Rev. gén. Sciences pures appl. **38**. 427—33.) ELLMER.

B. Rutowski, *Über Pflanzen der Krim, die ätherische Öle enthalten.* (Vgl. RUTOWSKI u. WINOGRADOWA, S. 1311.) Öl von *Dictamnus fraxinella* Dec. (D. albus L.). Ausbeute aus blühenden Zipfeln: 0,05%, aus Blättern: 0,15%. — Es wird eine Übersicht gegeben über Krimer Pflanzen, deren äth. Öl eine Unters. verdienen dürfte. (Trans. scient. chem.-pharmac. Inst., Moskau [russ.] Lief. **8**. 3—30. 1923.) BKM.

A. Kaufmann und **F. Kjelsberg**, *Über Linalylbutyrate und den Gehalt von Linalylacetat im Lavendelöl.* Vff. haben an reinen selbstdargestellten Estern die Konstanten bestimmt. *Linalylbutyrat*: Estergehalt 97,86%; $D.^{15}$ 0,8970; $\alpha_D = -10,02°$; $n_D^{20} = 1,4518$; *Linalylisobutyrat*: Estergehalt: 94,49%; $D.^{15}$ 0,8926; $\alpha_D = 11,89°$; $n_D^{20} = 1,4487$; während reines *Linalylacetat* beim Kochen mit einem kleinen Überschuß halb-n. alkoh. KOH schon nach 20 Minuten verseift ist, ist dies beim *Butyrat* erst nach 4 Stdn., bei *Isobutyrat* erst nach 7 Stdn. der Fall; ein Vergleich der Verseifungsdauer der mit *Linalool* auf ca. 50% verd. Ester mit derjenigen von reinen Lavendelölen zeigte, daß weder erhebliche Mengen von *Butyrat*, noch *Isobutyrat* vorhanden sein können. An der Hand einer Anzahl Vergleichsverseifungen zeigen Vff. in einer Tabelle, wie der Gehalt an *Linalylbutyrat* u. *Isobutyrat* durch fraktionierte Verseifung bestimmt werden kann. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Gewinnung von Lavendelöl nach veralteten Dest.-Methoden der Gehalt an *Butyraten* im Verhältnis zu den *Acetaten* größer sein kann als bei den modernen, der Verseifung der *Acetate* weniger Vorschub leistenden Dampfdest.-Verff. In einem selbst hergestellten A. l. Lavendel absolut haben Vff. 4,5% *Methylumbelliferon* durch Titration bestimmt. (Riechstoffind. **1927**. 170—72.) ELLMER.

Paolo Rovesti, *Untersuchungen über das ätherische Öl von Geranium Macrorrhizum L. aus Bulgarien.* Das untersuchte äther. Öl stammte von einer bulgar. Pflanze, die als „Sdravez du Balcan" bezeichnet u. als Pelargonium Bulgarica beschrieben worden ist. Die botan. Unters. lehrte indessen, daß Geranium Macrorrhizum L. vorliegt. Die Essenz ist halbfl., pastös, von gelblichgrüner Farbe. Der feste Anteil besteht aus kleinen, farblosen Prismen eines gesätt. KW-stoffes. Die Daten der mit Na_2SO_4 getrockneten Essenz sind: F. 28°, $D.^{50}_{15}$ 0,9411, $\alpha_D^{30} = -3° 55'$, $n_D^{38} = 1,5093$, Säurezahl = 0,78, Verseifungszahl 3,53, Verseifungszahl nach Acetylierung = 28,6, Löslichkeit: 1 : 1,2 in 90%ig. Alkohol von 18°. Der KW-stoff wird mittels 85%ig. A. bei —15° abgeschieden. Aus Ä. umgel., F. 49—50°. Verwandelt sich oberhalb 290° in eine viscose M., die nicht wieder erstarrt. Auf Grund der Molekularrefraktion nimmt Vf. an, daß ein *Trikosan*, $C_{23}H_{48}$, vorliegt. Seine Menge macht etwa 50% des äther.

Öles aus. — Das vom KW-stoff befreite Öl hat folgende Daten: $D.^{23}$ 0,93622, $\alpha_D = -7^0\ 5'$, $n_D^{20} = 1,4975$, Säurezahl = 1,38, Verseifungszahl 5,91. Verseifungszahl nach der Acetylierung = 61,60, Löslichkeit 1 : 2,1 in 80%ig. A. bei 20°. 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. vermindert das Vol. des Öls kaum. Mit SCHIFFschem Reagens fast sofort rotviolett. 30%ig. Bisulfitlsg. entzieht ihm 18—19% von Carbonylverbb. Das Öl beginnt bei 188° zu sieden u. zers. sich bei 220—225° teilweise. Das bulgar. Rosenöl wird mitunter mit dieser Essenz gestreckt. Man erkennt diese Beimischung durch Nachweis u. Isolierung des KW-stoffes, durch dessen Ggw. die physikal. Konstanten verändert u. die Verseifungszahl nach der Acetylierung wesentlich herabgedrückt wird. (Notiziario chim.-ind. **2**. 438—39. Vallecrosia.) OHLE.

Elemer Kopp, *Über das rumänische Kümmelöl.* Vf. berichtet über Anbauverss. von Kümmel in Cluj-Klausenburg, welche sehr gute Resultate zeitigten. Inländ. gezogener Samen gab die besten Ausbeuten von 5,23% äth. Öl von bester Qualität u. hohem *Carvon*gehalt. Die Samen können in gemahlenem u. in nicht gemahlenem Zustand dest. werden; das Trocknen u. Wiederauskochen schon einmal dest. Körner ist nicht ratsam. (Pharmaz. Zentralhalle **68**. 212—16.) ELLMER.

A. M. Burger und **I. Clemente**, *Harze und Harzprodukte in der Parfümerie.* Die natürlichen Harze u. Balsame, sowie die aus diesen gewonnenen Oleoresinoide werden in bezug auf ihre Eigg. u. Verwendung in der Parfümerieindustrie u. Toiletteseifenfabrikation ausführlich besprochen. (Riechstoffind. **1927**. 149—50. 162—63. 175—76.) ELLMER.

Calisto Craveri, Le essenze naturali; olii essenziali: estrazione, caratteri, analisi. 2. edizione rifatta ed ampliata con la collaborazione della Filde Delù. Milano: U. Hoepli 1927. (XVI, 759 S.) 24°. L. 34.—.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

—, *Die Ultraviolett-Bestrahlzelle nach Dr. Scholl.* Bestrahlzelle zur Vitaminisierung der Milch u. anderen fl. *Nahrungsmitteln*, zur Einw. ultravioletter Strahlen auf Organfll. u. organotherapeut. Substanzen, zur k. Sterilisierung von klaren, farblosen oder schwach gefärbten Fll., sowie zur Verwendung in der chem. Technik. Die Apparatur bietet den Vorteil, daß die Bestrahlung unter völligem Luftabschluß unter Verwendung eines indifferenten oder anderen Gases vorgenommen werden kann. Die Temp. der zu bestrahlenden Lsg. kann eine niedrige sein, der Betrieb kann kontinuierlich über eine beliebige Zeit ausgedehnt werden, da die Quarzbrenner unbeschadet tagelang brennen können. Die Dauer u. Intensität der Bestrahlung kann jedem Bedarf u. Zwecke angepaßt u. die Dicke der Fl.-Schicht in weiten Grenzen geändert werden. Die App. sind leicht zu reinigen, u. die Bedienung ist mit keinerlei Gefahr verbunden. (Ztschr. angew. Chem. **40**. Chem. App.- u. Maschinenwesen 21—22.) SIEBERT.

H. Serger, *Vorkonservierung von Obstprodukten ohne Chemikalien.* Man unterscheidet Vorkonservierung durch Sterilisation, durch Selbststerilisation der M. u. durch chem. Konservierungsmittel, von denen letzteres Verf. weniger vorteilhaft ist. Nach der Konservierung in sog. Finckhtöpfen blieben Vitamin A u. C stark vorhanden, B wurde geschwächt, aber nicht ganz vernichtet. (Konserven-Ind. **14**. 469—70.) GROSZFELD.

Hanns Eckart, *Zur Frage der Verwendung von Milchsäure in der Konservenindustrie.* Milchsäure in den üblichen Konzz. zeigt bei Cu, Ni u. Konserven-Dosenmaterial keine ungünstigen Korrosionserscheinungen. Als Säurezusatz steht sie prakt. der Wein- u. Citronensäure nicht nach. (Konserven-Ind. **14**. 457—59. 470—71. München, Konservenfabrik Johs. Eckart.) GROSZFELD.

Harry Steenbock, Archie Black und **Byron H. Thomas**, *Cerealien und Rachitis.* Hinweis auf die von MELLANBY in ausgedehnten Tierverss. (Ratten, Hunde) bewiesene Tatsache, daß alle Cerealien infolge unzureichenden Gehaltes an Ca u. P mehr oder weniger die Entstehung von engl. Krankheit bedingen u. auf die Möglichkeit ihrer Bekämpfung durch Zusatz von reichlich Ca u. P enthaltenden Nahrungsmitteln, bzw. durch Steigerung des Gehaltes an Vitamin D auf dem Wege der Ultraviolettbestrahlung der Cerealien. (Ind. engin. Chem. **19**. 906—07. Madison, Unif. of Wisconsin.) HERZOG.

Otto Haltmeier, *Über Vermahlungsversuche und deren Auswertung.* Beschreibung der Wirkungsweise der Walzen, neuer Riffelungsvorschläge, der Kontrolle der Mahl-

ergebnisse, des Laboratoriumsvers. u. dessen Auswertung mit Hilfe von Diagrammen. (Ztsch. ges. Mühlenwesen **4**. 103—05. Frankfurt a. M.) GROSZFELD.

Andor Kemeny, *Das Schroten*. Die bestmögliche Riffelungsart wurde bisher durch Verss. noch nicht ermittelt. (Ztschr. ges. Mühlenwesen **4**. 105—07. Toronto, Kanada.) GROSZFELD.

Hermann C. Lythgoe, *Der Ammoniakgehalt kalt gelagerter Eier. Untersuchung über kalt gelagerte Eier des Detailhandels in Massachusetts.* Vf. bestimmt den NH_3-Geh. einer großen Zahl kalt gelagerter Eier des Detailhandels von Massachusetts nach der Methode von FOLIN, Auffangen des verflüchtigten NH_3 in NESSLERS Reagens (Ztschr. physiol. Chem. **37**. 161 [1902], Journ. biol. Chemistry **11**. 532 [1912]), da der im Minimum 2,1, im Durchschnitt 3 mg pro 100 g Ei betragende Geh. an NH_3 (hauptsächlich von der Zers. des Dotters herrührend) nicht nur als Maß für die Güte solcher Eier gilt, sondern auch deren Unterscheidung von frischen Eiern ermöglicht. Die Ergebnisse werden für die Monate Oktober-Februar auch graph. dargestellt. (Ind. engin. Chem. **19**. 922—23. Boston, Dep. of Public Health.) HERZOG.

J. de Rey-Pailhade, *Über die chemischen Phänomene, welche bei der Koagulation von Eiklar beobachtet werden.* Eiklar mit der 10-fachen Menge W. verdünnt, filtriert, in 4 Proben geteilt, von denen *A* keine Zusätze erfährt, zu *B* etwas NaCl, zu C etwas Essigsäure, zu *D* NaCl u. Essigsäure zugefügt wird, wird auf dem Wasserbad erhitzt. Im Inneren der Gefäße wird ein Pb-Acetatpapier so angebracht, daß die Fl. es nicht berührt. *A* u. *B* laufen trüb durch das Filter, die Pb-Acetatpapiere sind völlig geschwärzt. In *C* u. *D* ist die Koagulation vollständig, die Schwärzung des Reagenspapiers ist so gut wie ausgeblieben. Bei Behandlung mit ammoniakal. Na-Nitroprussidlsg. färben sich *A* u. *B* nicht merklich, während *C* u. *D* deutlich violett werden. Vf. deutet diese Erscheinung in dem Sinne, daß das nach seiner Ansicht aus 4 R-SH-Ketten bestehende Eiweißmol. unter Einfluß der Hitze S bilden könne, nicht aber das daraus entstehende Eiweißprod. Die großen Moll. wie diejenigen des Nitroprussid-Na vermögen nicht mit den großen Eiweißmoll., sondern nur mit deren hydrolyt. Abbauprodd. beim Bestehen von neutraler oder alkal. Rk. zu reagieren. (Bull. de la soc. des sciences med. et biol. de Montpellier et du Languedoc mediterranéen **8**. 74—76; Ber. ges. Physiol. **41**. 13—14. Ref. SPIEGEL-ADOLF.) HAMBURGER.

Georges Knaysi, *Einige nicht bakterielle Faktoren, die die Beschaffenheit der künstlichen Buttermilch beeinflussen.* Zusatz verschiedener Na-Salze zur Milch vor dem Ansäuern verbessert die Güte, allerdings unter Änderung des Geschmacks, Erhitzen der Milch auf 100° war vorteilhafter als auf 82°, allerdings keine ausschließliche Folge der Vernichtung schädlicher Keime. Die Neigung der künstlichen Buttermilch, beim Bebrüten bei höherer Temp. Molken abzuscheiden, ist in hohem Maße durch physikal. Kräfte bedingt. Homogenisierung der Buttermilch bewirkte Serumabscheidung; Homogenisierung der Milch vor dem Buttern hatte keinen günstigen Einfluß, ebenfalls nicht Zusatz von Gelatine oder Stärke. (Journ. agricult. Res. **34**. 771—84. New York, Cornell, Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

—, *Eine neue Schnellmethode zur Erkennung fehlerhafter und krankhaft veränderter Milch, Schulzes Milchchlorprober „Chlorofunk“.* Hinweis auf den genannten Milchprober, mit dem 10 ccm Milch mit 5 ccm Chlorofunklsg. A u. 5 ccm Chlorofunklsg. B versetzt u. stark geschüttelt werden. Gesunde Milch bleibt weiß, während krankhaft veränderte hellorange bis rot erscheint. Die Probe ist wegen ihrer Einfachheit auch für den Laien u. prakt. Tierarzt geeignet. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. **37**. 421—22. Berlin N 4, Chausseestr. 8.) GROSZFELD.

K. Nehring, *Vergleichende Untersuchung über die Säurebestimmung im Sauerfutter mittels der Wiegnerschen Methode und der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Die Best. der p_H in Sauerfutter erlaubt bis zu einem gewissen Grade Rückschlüsse auf seinen Fettsäuregehalt u. ist ein einfaches Mittel, schnell seine ungefähre Zus. zu erfahren. Sauerfutter des Kaltsilageverf. mit einer p_H unter 4,5 sind als gut, mit einer p_H von 4,5—4,7 als mittel u. über 4,8 als schlecht anzusprechen. Bei Elektrofutter ist die Grenze der guten Proben 4,7; die schlechten fangen bei 4,9 an. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 1058—60.) HELLMERS.

Seikichi Nakajima und **Seiko Kubota**, *Über das wirksame Prinzip des „gerauchten“ Opiums.* Die sich beim Rauchen bildenden Gase werden in Baumwolle aufgefangen, diese mit A. extrahiert, der A. ausgetrieben u. der Rückstand in angesäuertem W. aufgenommen. Unter vermindertem Druck fällt eine grauweiß krystalline Substanz

aus, die in Lsg. injiziert beim Kaninchen die Erregbarkeit des Atemzentrums herabsetzt, bei der weißen Maus eine S-förmige Verbiegung des Schwanzes herbeiführt. Außerdem wurden Morphin, Kodein u. Narcotin identifiziert; etwa 15% der im Opium enthaltenen Alkaloide konnten im Rauch wiedergefunden werden. (Journ. of oriental med. **6**. 1—16 u. engl. Zusammenfassung 1—13 [Japan.]; Ber. ges. Physiol. **40**. 850. Ref. RENNER.) HAMBURGER.

Brogdex Co., Winter Haven, V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zum Konservieren von Früchten.* (**D. R. P. 448 558** Kl. 53 c vom 17/11. 1922, ausg. 24/8. 1927. A. Priorr. 16/11., 26/11. 1921, 13/1., 15/2., 8/3., 1/8., 27/9. 1922. — C. **1924**. II. 2210. 2211 [E. PP. 189 138. 189 463].) RÖHMER.

Chemische Fabrik Dr. H. Sander & Co. Akt.-Ges., Wesermünde-G., *Herstellung eines Nährmittels* aus Kleie, Hefe oder ähnlichen vitaminhaltigen Vegetabilien u. Lebertran o. dgl., dad. gek., daß man die Kleie oder den ähnlichen vitaminhaltigen Stoff mit verd. H_3PO_4 extrahiert, die Säure mit Kalkmilch neutralisiert u. das erhaltene Prod. mit Lebertran o. dgl. in bekannter Weise zu einer Emulsion verarbeitet. — Es gelingt so, in einem Arbeitsgange einen vitaminreichen Extrakt mit einem Geh. an $Ca_3P_2O_8$ herzustellen. (**D. R. P. 448 870** Kl. 53 i vom 25/12. 1924, ausg. 1/9. 1927.) RÖHMER.

Naamlooze Vennootschap Internationale Oxygenium Maatschappij „Novadel", Deventer, Holland, *Bleichen von Mehl und anderen Müllereiprodukten* nach Patent 325 031, dad. gek., daß man nach Zusatz wasserunlöslicher organ. Peroxyde zum Mehl o. dgl. die Mischung sich selbst überläßt. (**D. R. P. 444 494** Kl. 53 c vom 9/9. 1922, ausg. 21/5. 1927. Holl. Prior. 26/9. 1921. **Zus. zu D. R. P. 325 031; C. 1920. IV. 590.**) RÖHMER.

Friedrich Döhla, Hof, Bayern, *Herstellung von Kaffee-Ersatzmitteln aus Korn*, dad. gek., daß man die Schale des Korns im W. von 18° langsam erweicht, hierauf das Korn in einem zweiten W. langsam auf 85° erwärmt bis zur Erreichung glasigen Kernes, dann das Korn bei 25° vorsichtig trocknet u. hierauf in der üblichen Weise röstet. — Das erhaltene Prod. soll, obwohl aus Korn hergestellt, den Malzgeschmack u. -geruch nicht haben. (**D. R. P. 448 336** Kl. 53 d vom 7/3. 1922, ausg. 16/8. 1927.) RÖHMER.

Société Française des Produits Alimentaires Azotés, übert. von: **Maurice Kahn**, Paris, *Stickstoffhaltige Abbauprodukte und Öle aus Fischen.* (**Can. P. 265 931** vom 28/3. 1925, ausg. 16/11. 1926. — C. **1926**. I. 3288 [E. P. 246 148].) SCHOTTL.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Gerold Pfister**, Dresden), *Verwertung von Grünfutter*, dad. gek., daß die Futterstoffe erst erwärmt u. dann zu einzelnen transportfähigen Ballen gepreßt u. zusammengebunden werden. — Die Außenfläche der zusammengepreßten Ballen kann in an sich bekannter Weise sterilisiert oder mit einer Schutzschicht versehen werden, auch kann man die zusammengebundenen Ballen in Kühlräumen aufbewahren (hierzu vgl. auch A. P. 1 551 427; C. **1926**. I. 263). (**D. R. P. 445 699** Kl. 53 g vom 24/11. 1922, ausg. 14/6. 1927.) RÖHMER.

Julius Braunschild, Pasing b. München, *Herstellung eines chlorcalciumhaltigen Futtermittels* nach D. R. P. 395 425, gek. durch die Verwendung stärkearmer, cellulosereicher Stoffe, z. B. Getreidekleie, die nach dem Vermischen mit der starken oder gesätt. $CaCl_2$-Lsg. ohne besondere Zerkleinerung des Gemisches ebenfalls ein fast trockenes Pulver ergeben. (**D. R. P. 446 039** Kl. 53 g vom 26/11. 1920, ausg. 21/6. 1927. **Zus. zu D. R. P. 395 425; C. 1926. II. 3014.**) RÖHMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Vierling**, Ludwigshafen a. Rh.), *Konservierung von Grünfutter* in Silos, Gruben oder Gärkammern, dad. gek., daß man Elektrolyte zufügt, die durch Pufferwrkg. geeignet sind, einen bestimmten Säuregrad herzustellen u. festzuhalten, der den Milchsäurebakterien, nicht aber den Buttersäurebakterien Entwicklungsmöglichkeit gibt. — Als Elektrolyte kommen z. B. Alkali- oder Erdalkaliphosphate in Betracht. (**D. R. P. 447 905** Kl. 53 g vom 2/2. 1923, ausg. 5/8. 1927.) RÖHMER.

Virgil R. Rupp, Quincy, V. St. A., *Mineralische Futtermittel.* Rohphosphat wird mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen, das fluorfreie oder -arme Erzeugnis mit W. zum Brei verrührt u. die M. mit gepulvertem Kalkstein, NaCl u. Holzkohlenpulver vermischt. (**A. P. 1 637 428** vom 24/9. 1926, ausg. 2/8. 1927.) KÜHLING.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Felix Fritz, *Das Traubenkernöl.* Zusammenfassende Darst. von Gewinnung, Kennzahlen u. Eigenschaften des Öles, das bisher meist in der Seifenindustrie Verwendung fand, nach Vf. aber das Leinöl in einigen Fällen, beispielsweise in der Linoleumindustrie, vertreten kann. Seine vermehrte Gewinnung besonders in Deutschland wird empfohlen. (Seifensieder-Ztg. **54**. 704—06. 724—25. Berlin.) HELLER.

John P. Harris und **Bernard N. Click**, *Sorgfältige Behandlung roher vegetabilischer Öle.* Am Beispiel der Raffination zweier *Cottonöle*, sowie eines *Cocosöles* wird gezeigt, daß sich der Raffinationsverlust wesentlich vermindern läßt, wenn das rohe, von der Presse kommende Öl einer Vorbehandlung mit Bleicherde-Bleichkohlegemisch unterzogen wird. Weiterbehandlung wie üblich. (Cotton Oil Press **11**. Nr. 5. 33, 35, 36.) HELLER.

Sei-ichi Ueno und **Kiyoji Yasuhara**, *Beschaffenheit der japanischen Fischöle von dem Standpunkt der Härtung* (II). *Über Sardinenöl.* (Vgl. S. 1219.) Die Unters. der 75 verschiedenen Sardinenöle ergab folgende Resultate. $D.^{15}_{4}$ 0,927—0,933, n_D^{20} = 1,479—1,481, VZ. 187—197. Mehrzahl zeigen rund 190, Jodzahl 154—196, die Proben mit der Jodzahl unter 160 sind als Gemisch mit Heringöl anzunehmen, REICHERT-MEISSLsche Zahl: unter 10, Acetylzahl 18—30, Hehnerzahl 95—96, Säurezahl schwankt zwischen 2,7 u. 107, ist aber im allgemeinen niedriger als die des Heringöls, was für Hydrierungszwecke vorteilhaft ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **30**. 348—50 [Japan.].) TAMAKI.

R. Rosenbusch und **G. Reverey**, *Zur Wirkung der Phosphatidpräparate.* Beschreibung u. Abbildung einer besonderen Vorr., in der auf besondere, reproduzierbare Weise in einer Pfanne der Bratvorgang nachgebildet u. die Menge des verspritzenden Fettes in einem Mantel von Filtrierpapier aufgefangen wird. Jeweils 50 g Margarine wurden 3 Min. in der Pfanne behandelt. Margarine ohne Zusatz lieferte 4,95%, solche mit Zusatz von 0,1% *Vitamargin*, eines Phosphatidpräparates, nur 0,46% Spratzverlust. Entgegen REWALD erwies sich auch der alkoholunl. Teil als ebenso wirksam wie der in A. l. Bei 0,2% Vitamargin war prakt. überhaupt kein Spratzen mehr bemerkbar. (Margarine-Industrie **1927**. Nr. 17. Berlin-Britz, J. D. RIEDEL A.-G. 4 Seiten Sep.) GROSZFELD.

R. Krings, *Das Arbeiten in einem Siedekessel, der mit einem Umpump-, Wehr- und Ausschleifapparat versehen ist und verbesserten Zulauf der Rohstoffe besitzt.* Beschreibung u. Erläuterung der Arbeitsweise eines neuen Apparates, der restlose Verseifung bei geringerem Dampfverbrauch u. sauberer Arbeitsweise ermöglicht. (Seifensieder-Ztg. **54**. 701—03. Berlin.) HELLER.

A. Lauffs, *Das Thorwaschverfahren. Thorseife* hat nur 20—25% Fettsäuregeh. Das Verf. stellt eine Verschlechterung bekannter Methoden dar. (Seifensieder-Ztg. **54**. 701.) HELLER.

Ewald Pyhälä, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des finnischen sog. flüssigen Harzes.* Es ist sowohl von VIRTANEN (Dissertation Helsinki 1917) wie von HASSELSTRÖM übersehen worden, daß fl. Harz u. „*Tallöl*" nicht ident. sind. Dieses ist vielmehr das aus jenem durch Wasserdampfdest. nach HELLSTRÖM gewonnene Destillationsprod., hat also andere Zus., weil es nur einen Teil des bei der Dest. außerdem chem. veränderten Rohprod. darstellt. — Vorliegende Unters. wurde an Rohmaterial der Firma GUTZEIT & Co., Kotka (Finnland) ausgeführt. Nach der Viscosität konnten 6 verschieden fl. Öle u. 6 Harzsorten von fl. bis zu asphaltartiger Beschaffenheit isoliert werden. Die Harze sind im allgemeinen von gleicher Beschaffenheit wie die typ. Koniferenharze, enthalten teilweise aber auch Cholesterinderivv. Sie dürften in der Lackindustrie u. zur Papierleimung Verwendung finden. — Die Unters. der fetten Öle geschah mittels Permanganatoxydation nach HAZURA. Mit Sicherheit wurden isoliert: *Öl-*, *Palmitin-*, *Eruka-* (oder *Brassidin-*), *Isolinolen-* sowie *Polyricinolsäure.* Letztere wurde identifiziert durch ihre Übereinstimmung mit Prodd., die auf dieselbe Weise aus pharmazeut. Ricinusöl dargestellt wurden. In dem sehr zähfl. Anteil der fetten Öle wurden mit Sicherheit gleichartige Fettsäuren wie im Ricinusöl festgestellt; das fl. Harz enthält also auch *Ricinolsäure.* Ferner fand man *Erythroglucinsäure*, $C_4H_8O_5$, SZ. 445, Mol.-Gew. 126, woraus zu schließen ist, daß im Ausgangsmaterial *Erythrit* u. *Mannit* enthalten sein dürften. Das fl. Harz wie auch das Tallöl lassen sich leicht mit diesen Zuckern u. anderen Hydroxylverbb. verestern, wodurch Firnisse u. Lacke erhalten werden. — Aus den Harzanteilen

wurde *Abietinsäure* erhalten. Die von VIRTANEN als einheitlich angesehene „*Pinabietinsäure*" dagegen konnte durch auswählende Krystallisation in 6 durch ihre Krystallform, F., SZ. u. Löslichkeit in A. scharf unterschiedene Harzsäuren zerlegt werden, die wahrscheinlich der Abietinsäurereihe angehören bzgl. deren Oxyderivv. darstellen. Daß das fl. Harz „Oxyfettsäuren" enthält, hat EICHINGER schon 1916 konstatiert. Das Kolophonium dürfte sich durch Krystallisation bei 80° aus den öligen, zähen Harzen techn. isolieren lassen. — Zusammenfassend kann die Zus. des fl. Harzes wie folgt angegeben werden: Fettsäuren 45,3%, unverseifbare Öle 2,5%, ölartige Harzsäuren 21,5%, weiche Harzsäuren 10,8%, feste Harzsäuren 13,6%, unverseifbare Asphaltstoffe 6,3%. — Die Anwesenheit von Erythrit- u. Mannitestern legt die Vermutung nahe, daß die Fette im Baumstamm nicht als Glyceride, sondern als Ester der Zuckerarten u. anderer höherer Alkohole vorkommen. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34**. 145—47. 189—95. Helsinki.) HELLER.

Max Junker, *Zur Bestimmung der freien Fettsäuren in Ölsaaten.* Vf. erklärt den Mehrbefund an freier Fettsäure in den im Soxhlet extrahierten gegenüber den industriell erzeugten Ölen damit, daß der im Extrakt vorhandene Schleim u. Satz stärker sauer ist als das reine Öl. (Seifensieder-Ztg. **54**. 723.) HELLER.

E. L. Lederer, *Über die richtige Probenahme bei der Analyse von Seifenstücken.* Nach nochmaliger Präzisierung seiner von der Deutschen Analysenkommission angenommenen Vorschriften zeigt Vf. an drei prakt. Austrocknungsverss., daß deren analyt. Verfolgung nach der alten Einheitsmethode bis zu mehr als 2% falsch ausfällt, wohingegen die Methode des Vf. richtige Werte ergab. (Seifensieder-Ztg. **54** 721—22. Hamburg.) HELLER.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

G. Krauter und **H. Vollprecht**, *Die Anforderungen der Textilindustrie an ihre Werkstoffe.* Es wird ausgeführt, welche Anforderungen an die aus den verschiedenen Gespinstfasern erzeugten Prodd. gestellt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71**. 1053 bis 1058. Dresden.) SÜVERN.

Sedlaczek, *Die Grundlagen der Mercerisation.* Ungekürzte Wiedergabe der ersten Verss. von MERCER, die schließlich zu dem brit. P. 13 296/1850 geführt haben. (Ztschr. ges. Textilind. **30**. 544—47.) SÜVERN.

L. B., *Über Mercerisieren im Strang.* Es wird ausgeführt, was hinsichtlich der Drehung der Garne, des Abkochens, Netzens, Abschleuderns, der Behandlung mit NaOH-Lsg., des Waschens u. Fertigmachens zu beachten ist. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **5**. 711—17.) SÜVERN.

Kämpf, *Rechnerisches und Spekulatives über den Spinnvorgang.* Für die Lagerung der Micellen beim Spinnen wird eine Theorie entwickelt u. bildlich dargestellt, die die Wrkg. von Veränderungen im Spinnvorgang zu erklären ermöglicht. (Kunstseide **9**. 361—65. 409—15. Premnitz.) SÜVERN.

James Cameron Mann, *Der Einfluß von Feuchtigkeit auf die elastischen Eigenschaften von Baumwolle und auf die Reißfestigkeit bei 20° C.* Bzgl. der Versuchsanordnung muß auf das Original verwiesen werden. Die Behauptung WILLKOMMS (HEERMANN, Mechanisch- u. Physikal.-techn. Textilunterss., Berlin 1912, S. 173), bei etwa 80% relativer Feuchtigkeit hätten die Baumwollhaare ihre größte Festigkeit, konnte nicht bestätigt werden. Oberhalb 70% relativer Feuchtigkeit ist die Wrkg. der Feuchtigkeit auf die Festigkeit zu vernachlässigen. (Journ. Textile Inst. **18**. T 253—64.) SÜ.

Douglas A. Clibbens, Arthur Geake und **Bert P. Ridge**, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Die Einwirkung heißer verdünnter Ätznatronlösungen auf umgewandelte Baumwollcellulose.* (Vgl. S. 188.) Oxycellulosen zeigen eine erhebliche Viscositätsabnahme in Cuprammoniumlsg. nach 6-std. Kochen mit 1%ig. NaOH-Lsg. u. unterscheiden sich in dieser Hinsicht von Hydrocellulosen u. n. gebleichter Baumwolle, die bei derselben Behandlung in ihrer Viscosität nur unbedeutend beeinflußt werden. Die Größe der Viscositätsveränderung hängt ab von der Art der Oxycellulosebldg., für die am meisten vorkommenden neutralen Hypochloritoxycellulosen ist sie sehr groß. Ein ähnliches Verh. wurde beobachtet bei der Best. der Cu-Zahl nach BRAIDY. Die höheren Cu-Zahlen der umgewandelten Cellulosen gehen auf durchschnittlich $^1/_5$ zurück bei 6-std. Kochen mit 1%ig. NaOH-Lsg. unter atmosphär. Druck u. auf

etwa $^1/_{10}$ bei einem Druck von 20 Pfund auf den Quadratzoll. Durch die Alkalikochung steigt die Methylenblauabsorption. Auch für die Gewichtsabnahme beim Kochen mit 1%ig. NaOH-Lsg. lassen sich Gesetzmäßigkeiten aufstellen. (Journ. Textile Inst. **18.** T 277—82.) SÜVERN.

Robert George Fargher und **Lucy Higginbotham**, *Die chemische Analyse von Baumwolle. Die Wirkung der Zerkleinerung des Baumwollhaars auf die Extraktion von Fett, Wachs und Harz.* Behandeln der Baumwolle mit Säuren, z. B. 2-n. HCl mit 15% NaCl bei 70° gibt bei der Extraktion mit $CHCl_3$ höhere Werte. (Journ. Textile Inst. **18.** T 283—87.) SÜVERN.

A. T. King, *Die spezifischen Volumina von Baumwolle und Wolle.* Bemerkungen zu einigen älteren Arbeiten von G. F. DAVIDSON. (Journ. Textile Inst. **18.** T 274—75. Leeds.) SÜVERN.

G. F. Davidson, *Die spezifischen Volumina von Baumwolle und Wolle.* Erwiderung auf die vorstehende Arbeit. (Journ. Textile Inst. **18.** T 275—76. Didsbury.) SÜVERN.

L. Kollmann, *Untersuchungen über die Schwächung von Baumwollgarn beim Griffigmachen.* I. Bei Innehaltung sachgemäßer Arbeitsbedingungen bzgl. Säurekonz., Trockentemp. u. Trockendauer ist eine Faserschädigung nicht zu befürchten, wenn man der Anwesenheit der z. B. in Ameisen- u. Milchsäure vorhandenen freien Mineralsäuren sowie der Größe der Wasserhärte Rechnung trägt. (Ztschr. ges. Textilind. **30.** 570—71.) SÜVERN.

J. E. Duerden und **P. M. Seale**, *Ein neuer Fasertyp bei Merinowolle.* Es wird auf Wollfasern aufmerksam gemacht, die sich auf Merinolammvliesen finden u. durch Fasern charakterisiert sind, die erst in ihrem unteren Teil wollartig mit Markschicht sind. (Journ. Textile Inst. **18.** T 265—73.) SÜVERN.

Kehren, *Mottenechte Wolle.* Angaben über die Verwendung der neueren Eulanmarken W extra u. RHF. (Ztschr. ges. Textilind. **30.** 567—70.) SÜVERN.

Chas. E. Mullin, *Die spezifische Einwirkung der verschiedenen Säuren auf Wolle.* I. Die Arbeiten über die Einw. einer großen Zahl anorgan. u. organ. Säuren auf Wolle sind zusammengestellt u. besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter **16.** 515—20. 550 bis 554.) SÜVERN.

Elbert W. Shelton und **Treat B. Johnson**, *Untersuchungen über Proteine.* IX. *Die Einwirkung von Pepsin auf das Protein der Seide „Sericin".* (VIII vgl. TREAT B. JOHNSTON u. P. G. DASCHAVSKY, Journ. biol. Chemistry **62.** 197; C. **1925.** I. 672.) Die Unters. wurde unter Abänderung der Enzymkonz., der Zeit, Temp. u. Acidität ausgeführt. Der Seidenleim enthält ein Gemisch von Proteinen, die verschieden angreifbar durch Pepsin sind. Die Menge gelösten Sericins wächst nur im Verhältnis zum Logarithmus der Enzymkonz. Bei der peptischen Digestion wird das Sericin im Anfang sehr rasch entfernt, nach 2—3 Stdn. weniger aber in konstanter Menge. Bei der pept. Digestion ist HCl besser als H_2SO_4 oder Essigsäure, bei anderen Substraten als Sericin zeigt Pepsin dieses Verh. nicht. Digeriert man Sericin 24 Stdn. in Ggw. von 0,2% HCl, so ist die beste Temp. 39°. Vorheriges Konditionieren der Seide beeinflußt die Löslichkeit in der Pepsinlsg. nur wenig. Es macht nichts aus, ob man das Pepsin auf einmal oder in mehreren Teilen zusetzt. (Amer. Dyestuff Reporter **16.** 483—88.) SÜVERN.

Friedr. von Hößle, *Bayerische Papiergeschichte.* (Forts. u. Schluß zu C. **1927.** II. 1417.) (Papierfabr. **25.** 402—06. 450—52. 485—88. 501—03.) SÜVERN.

P. H., *Die Kontrolle der zum Trocknen von Zellstoff oder Papier benötigten Dampfmenge.* Für den Trocknungsvorgang werden die einzelnen, den Wärmeverbrauch beeinflussenden Faktoren ermittelt u. ein System der Dampfverbrauchskontrolle erläutert, welches die Einw. der genannten Faktoren rechner. erkennen läßt u. bei der Kontrolle berücksichtigt. (Papierfabr. **25.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 514—17.) SÜVERN.

Fritz Hoyer, *Neue Wege bei der Entrindung von Papierholz.* Die zweifellos feststehenden Nachteile der Messerschälmaschinen haben Veranlassung gegeben, Vorrichtungen zu schaffen, bei denen die Messer ganz vermieden werden. In Amerika werden nun solche Entrindungstrommeln auch zum Entrinden von Holz für Weißschliff u. Cellulose verwendet. 2 amerikan. Bauarten werden beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71.** 1366—68. Cöthen.) WILKE.

Carl G. Schwalbe, *Holz- und Zellstoffschleim.* Die schleimbildenden Inhaltsstoffe der Holz- u. Zellstoffasern u. die wichtigsten chem.-physikal. Eigg. des Zellstoffschleims werden besprochen. Die Lösefähigkeit des Schleims in 16%ig. NaOH-Lsg., die Wieder-

fällung des Schleims u. die Beobachtung der Absitzhöhe beim Schleudern geben ein Mittel zur Kontrolle der üblichen Mahlgradprüfung. Für den Papiermacher wichtig ist die Schweißbarkeit des Schleims in feuchtem Zustande. Durch scharfe Pressung kann die Schweißung begünstigt werden, ebenso durch vorsichtiges Trocknen, welches die nachträgliche Lockerung des Faserfilzes vermeidet. Durch gleichzeitige beiderseitige Trocknung mittels strahlender Wärme kann die Verschweißung der Fasern durch Schleim zur Erzielung höherer Festigkeit u. anderer schätzbarer Eigg. des Papiers ausgenutzt werden. Neben der Schweißbarkeit des Schleims erscheint die Kräuselung der Fasern, wie sie vielleicht durch das Sedimentiervol. gezeigt wird, als besonders wichtig für die Festigkeit der aus den Fasern gefertigten Papiere. (Papierfabr. **25.** Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 481—85.) SÜVERN.

Ladislav Rys, *Bleichen der Sulfitcellulose.* (Vgl. S. 992.) Vf. untersucht die während des Bleichens von Sulfitcellulose mit Hypochlorit gleichzeitig auftretende Chlorierung. Diese hat ihre Ursache darin, daß das Hypochlorit mit W. nach der als reversibel aufgefaßten Rk.: $Cl_2 + NaOH \rightleftharpoons 2\,NaClO + H_2O$ freies Cl_2 entwickelt. Der Grad der Chlorierung hängt von der Qualität der Sulfitcellulose, der Acidität der Bleichflüssigkeit, der Temp. u. dem Geh. von Chloriden ab. Das Verhältnis zwischen Oxydation u. Chlorierung erreicht unter vergleichbaren Bedingungen einen prakt. konstanten Wert. Es wird gezeigt, daß die in der Bleichfl. vorhandenen Chlorate nicht an der Bleichung der Sulfitcellulose teilnehmen, indem weder das chem. Gleichgewicht, noch die physikal. Bedingungen des Bleichens, noch die chem. Zus. der Bleichlsg. durch ihre Ggw. beeinflußt wird. Ferner findet Vf., daß die Ggw. von Acetaten keinen wesentlichen Einfluß hat, u. daß vor allem kein Aussalzungseffekt eintritt. Vf. kommt zu der Ansicht, daß die Hauptwrkg. der verschiedenen Zusätze zur Bleichlauge hauptsächlich auf einer Änderung der [H˙] beruht. Die Ergebnisse sind in einer größeren Zahl von Tabellen u. Diagrammen dargestellt. (Chemický Obzor. **2.** 197—200. 233—38.) TOMASCHEK.

—, *Kunstseide: Ihre Anwendung in der Weberei.* Bei einer Versammlung unter dem Vorsitz von WM. GREEN in Wilts County Textile School, Trowbridge kam zur Sprache, daß eine 12%ig. $AlCl_3$-Lsg. nicht carbonisierend auf Kunstseide gewirkt habe. Abweichend davon wurde festgestellt, daß mit 1%ig. Lsg. über Nacht getrocknetes Viscosegarn deutlich in seiner Festigkeit gelitten hatte. Stapelfaser ist auf der gewöhnlichen Wollkardiermaschine zu verarbeiten. Vor der Verwendung von $Al_2(SO_4)_3$ zum Wasserdichtmachen wird gewarnt, zweckmäßig verwendet man das Acetat. (Journ. Textile Inst. **18.** P 186—87.) SÜVERN.

Zart, *Kunstseide.* Die Entw. der Kunstseideindustrie wird geschildert, die einzelnen Kunstseiden werden beschrieben, die verschiedenen Unternehmen besprochen u. Angaben über Erkennung, Unterscheidung, Erzeugungsmengen gemacht. Die Kunstseide steht noch am Anfang ihrer Entw. (Gewerbefleiß **106.** 129—41. Barmen.) SÜ.

M. G. Luft, *Die Herstellung der Kunstseide und ihre industrielle Entwicklung.* (Schluß zu C. **1927.** II. 993.) Angaben über Eigg., Unterscheidung u. Verwendung der Kunstseiden. (Kunstseide **9.** 334—35. 387. 430.) SÜVERN.

Köllicker, *Die jüngste Kunstseide.* Die Herst. der für die Acetatseidegewinnung in Betracht kommenden Celluloseacetate, das Verspinnen, Färben u. die Eigg. der Acetatseide sind beschrieben. (Kunstseide **9.** 415—17.) SÜVERN.

E. Berl, *Einiges über Kunstseide.* Herst. u. Eigg. der verschiedenen Kunstseidearten sind geschildert. Wenn es gelungen ist, die Feinheit der Naturseide zu unterschreiten, die D. u. elektr. Isolationsfähigkeit günstiger zu gestalten als bei dem Naturseidefaden, ist es noch nicht gelungen, die verschiedenen wertvollen Eigg. in einem Substrat zusammenzufassen, das billiger ist als das Naturprod. (Zellstoff u. Papier **7.** 422—27. Darmstadt.) SÜVERN.

W. Weltzien, *Die Kunstseiden.* Betrachtungen über die mechan. Eigg. der Kunstseiden, Festigkeiten, Anfärbbarkeit, Mißstände in der Verarbeitung. (Umschau **31.** 644—48. Krefeld.) SÜVERN.

D. G. Zwartz, *Künstliche Seide — ihre verschiedenen Herstellungsverfahren und ihre Eigenschaften.* (Vgl. S. 1419.) Angaben über das Nummerieren der Kunstseide, Glanz u. Glanzminderung, Zugfestigkeit, Elastizität, Weichheit, Gleichmäßigkeit im Denier, Deckkraft. (Indian Textile Journ. **37.** 383—84.) SÜVERN.

T. C. King, *Das Färben und Fertigmachen der Celanese.* Vorbereiten der Faser u. Färben mit SRA-Farben wird geschildert. (Amer. Dyestuff Reporter **16.** 494 496.) SÜVERN.

Gustav Durst, *Darstellung einer Wachstuchfabrik.* (Vgl. Kunststoffe **13.** 40; C. **1923.** IV. 67.) Das Vorbereiten des Gewebes, Kalandern, Streichen, Trocknen, Schleifen, Fertigmachen u. Verzieren durch Pressen ist beschrieben. (Kunstseide **17.** 201—02. Konstanz.) SÜVERN.

E. Stich, *Neuerung in der Fabrikation von Kunsthorn.* Geschnittene Platten, unmittelbar aus frischem Quark hergestellt, kamen bereits 1914 durch die schwed. Syrolithgesellschaft in den Handel. Das Arbeitsgebiet der Lupinitgesellschaft in Mannheim wird kurz geschildert. (Kunststoffe **17.** 204—05.) SÜ.

Adolf Rosenzweig, *Kritische Theorie der Textilienprüfung.* Nach Erörterung des Begriffes der Qualität wird die Zugspannung u. die Dehnung besprochen. (Kunstseide **9.** 222—24. 270—71. 322—23. 372—74. 418—20.) SÜVERN.

W. Ewald und **H. Schulz**, *Neues über Glanzmessungen.* Nach Besprechung der bestehenden Prüfapp. zur Messung des Glanzes wird der Askania-Glanzmesser der Askania-Werke, Berlin-Friedenau beschrieben. Seine einwandfreie Arbeitsweise wird durch Verss. belegt. Die verschiedenen bestehenden Glanzskalen werden besprochen. (Papierfabr. **25.** Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 509—13. Berlin-Friedenau.) SÜVERN.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln von Zellstoff mit Alkalien.* Der Zellstoff wird im Gegenstrom mit Alkali von steigender Konz. u. dann mit Waschwasser behandelt. Hierdurch sollen die nicht-α-Bestandteile aus dem rohen Zellstoff entfernt werden. (**A. P. 1 632 802** vom 10/8. 1926, ausg. 21/6. 1927.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Herstellung von Celluloseverbindungen.* (**D. R. P. 449 432** Kl. 12 o vom 20/5. 1924, ausg. 17/9. 1927. Oe. Prior. 4/4. 1924. — C. **1926.** I. 274.) FR.

United States Finishing Co., New York, übert. von: **William Witte**, Providence, Rhode Island, *Beseitigung des Glanzes von Kunstseide aus regenerierter Cellulose.* Man behandelt Viscoseseide in Ggw. von Alkalien mit *p-Toluolsulfochlorid.* Zur Erzeugung von damastähnlichen Mustern auf Geweben aus Viscoseseide bedruckt man das Gewebe mit einer verdickten alkoh. Lsg. von NaOH, nach dem Trocknen geht man mit dem Gewebe in eine 10—25%ig. Lsg. von p-Toluolsulfochlorid in CCl_4, spült hierauf mit 5%ig. Sodalsg. u. dann mit einer 5%ig. Seifenlsg. (**A. P. 1 633 152** vom 29/6. 1926, ausg. 21/6. 1927.) FRANZ.

Consolidated Textile Corp., New York, übert. von: **Joseph Bennett**, North Adams, Massachusetts, *Verfahren zur Beseitigung des Glanzes von Kunstseide aus regenerierter Cellulose.* Man behandelt Kunstseide mit starker Alkalilauge u. neutralisiert hierauf das Alkali. Zur Erzeugung von Mustern bedruckt man das Gewebe mit einer Reserve aus Britishgum u. $MgSO_4$ u. geht durch ein Bad von NaOH. Man kann das Gewebe auch mit einer verdickten NaOH bedrucken, nach dem Trocknen wird gewaschen u. das Alkali neutralisiert. (**A. P. 1 633 160** vom 26/8. 1926, ausg. 21/6. 1927.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Celluloseacetatmassen.* Man vermischt in Aceton l. Celluloseacetat mit Aceton u. α-Bromnaphthalin oder -anthracen, die kein freies Br u. HBr enthalten, die erhaltene viscöse Lsg. dient zur Herst. von *Filmen* usw. (**A. P. 1 641 411** vom 27/4. 1925, ausg. 6/9. 1927.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Celluloseacetatmassen.* Man vermischt in Aceton l. Celluloseacetat mit Aceton u. *Monobrombenzol* oder *-toluol*, die kein freies Br oder HBr enthalten sollen. Die mit Hilfe dieser Lsgg. hergestellten Filme eignen sich besonders für photograph. Zwecke, weil sie gegen die photograph. Schichten indifferent sind. Zur Beseitigung geringer Mengen Br kann man der Mischung Dicyandiamid zusetzen. (**A. P. 1 641 412** vom 27/4. 1925, ausg. 6/9. 1927.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Stewart J. Carroll**, Rochester, New York, *Celluloseacetatmassen.* Man vermischt in Aceton l. Celluloseacetat mit Aceton u. Bromsubstitutionsprodd. des Anilins oder Toluidins, wie *2,4,6-Tribromanilin, o-, m-* oder *p-Bromanilin, 2,4-Dibromanilin, 3,5-Dibrom-o-* oder *p-toluidin, 2,4,6-Tribrom-m-toluidin.* Die Lsgg. dienen zur Herst. von Filmen. (**A. P. 1 641 413** vom 21/12. 1925, ausg. 6/9. 1927.) FRANZ.

George Schellhaas, Frankenthal, Pfalz, Deutschland, *Herstellung von Gegenständen aus Kork.* Zerkleinerter *Kork* wird mit einem Bindemittel, wie frisches Blut

oder *Bluteiweiß*, vermischt u. an der Luft getrocknet. Dann wird unter hohem Druck u. bei etwa 130° geformt. (**A. P. 1 637 877** vom 11/5. 1926, ausg. 2/8. 1927.) FRANZ.

J. F. Rohr, Pfäffikon b. Zürich und **J. P. Schmidt**, Filisur, Schweiz, *Herstellung eines harten, volumenbeständigen Kunstholzes für Fußbodenbeläge.* Man vermischt Sägemehl, ein Porenfüllmittel u. eine geringe Menge eines hydraul. Bindemittels mit einer Eisenvitriollsg., der etwa 3% $CaCl_2$- u. etwa 6—10% $FeCl_3$-Lsg. zugefügt werden, legt in diese Mischung imprägnierte Textilfasern u. preßt das Ganze unter Druck in Formen. (**Schwz. P. 121 060** vom 27/2. 1926, ausg. 16/6. 1927.) FRANZ.

Jean Paisseau, Paris, *Herstellung von Perlen aus Glas oder anderen glasigen Massen* durch Aufwickeln der geschmolzenen M. auf einen auflösbaren u. in der Querrichtung zusammendrückbaren Kern, gek. durch die Anwendung eines aus mehreren Längselementen dergestalt zusammengesetzten Kernes, daß er durch Zusammendrücken der Elemente gegeneinander zusammendrückbar u. gegen Torsion u. Biegung ausreichend widerstandsfähig ist. — Der Kern kann z. B. aus einem geschlitzten Rohr u. einem vollen, lose in das Rohr eingesetzten Metallfaden oder aus einem mit Wasserglas überzogenen Asbestfaden bestehen. (**D. R. P. 449 541** Kl. 32 a vom 8/4. 1925, ausg. 20/9. 1927. F. Prior. 19/4. 1924.) KÜHLING.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. S. Sinnatt, *Betrachtung gewisser Probleme, die sich bei der Bearbeitung der Kohlen für den Markt ergeben.* Ziele u. Methoden der Steinkohlenaufbereitung. (Journ. Soc. chem. Ind. **46**. T 242—50.) BÖRNSTEIN.

T. F. E. Rhead und **R. E. Jefferson**, *Bestimmung der relativen Entflammbarkeit und Verbrennlichkeit von Hausbrandkokssorten; einige Versuche über die Möglichkeit einer Bestimmung durch Wägung im Kohlenbecken.* Besprechung der Faktoren, die die Koksverbrennung bei Hausbrand beeinflussen. — Erforschung der Möglichkeit einer Wägemethode zur Unterscheidung zwischen Entflammbarkeit u. Verbrennlichkeit verschiedener Kokssorten. — Experimente mit Stückkoks in verschiedenen Mengen u. Korngrößen, der in verschieden geformten zylindrischen, an einer empfindlichen Wage aufgehängten Becken entzündet wurde u. bis zum Erlöschen bei natürlichem Zuge brannte. Dabei entstanden Gewichtsverluste sowohl durch Entweichen von Feuchtigkeit u. flüchtiger Prodd., als auch durch Abbrand. Zur Erkennung der Vorgänge erwies sich die Beobachtung der relativen Strahlungsintensität von den Seiten des Feuers als nützlich, auch wurden die wichtigen Einflüsse von Form u. Größe der Koksstücke, der Höhe des Feuers u. des Luftzuges, die sonst nicht genug gewürdigt zu werden pflegen, deutlich erkannt. Die für verschiedene Koksmengen u. Korngrößen verschiedene Dauer u. Ausdehnung des Brennens (die aber auch durch die Asche u. a. beeinflußt werden) sowie das Maximum der Verbrennung waren deutlich erkennbar. Aus den Verss. gingen die zu beachtenden Umstände u. die zu überwindenden Schwierigkeiten bei Aufstellung einer Normalvorschrift für die Unters. hervor. (Journ. Soc. chem. Ind. **46**. T 166—72.) BÖRNSTEIN.

R. Gunderson, *Die Gewinnung von Nebenprodukten der Kohlendestillation in modernen Koksofen unter Berücksichtigung des Stillverfahrens.* Vf. beschreibt die von OTTO, KOPPERS, STILL u. BRUNCK entwickelten Verff. der Coke and Gas Ovens, Ltd., zur Gewinnung von Ammoniak u. Bzl. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **3**. 397—402.) JUNG.

A. Spilker, *Über die Veredlung der Kohle und ihre Verflüssigung.* Die Fernversorgung mit dem Überschußgas des Rheinisch-Westfälischen Industriebezirks ist rationell u. wünschenswert, dagegen ist die besondere Herst. von Gas zur Fernversorgung aus Braunkohle, wo bisher keine Überschußmenge vorhanden ist, abwegig. Von den Kohleverflüssigungsverff. erscheint dasjenige von BERGIUS, weil es den Umweg über die Zerstörung der in der Kohle ferig vorhandenen Bindungen zwischen C u. H u. die Verbrennung des gebildeten Koks zu CO vermeidet, als das vorteilhafteste. (Erdöl u. Teer **3**. 631—34. 647—50. Duisburg, Meiderich.) TYPKE.

Georges Coret, *Verwendung des entwässerten Teers im Straßenbau.* Beschreibung von Anlagen zur Entwässerung von *Steinkohlenteer* für Straßenbauzwecke in kontinuierlichem Betriebe. (Science et Ind. **11**. Nr. 161. 65—67.) SIEBERT.

Ch. Allarousse, *Das Wassergas und seine Anwendung zu Herstellung von Wasserstoff nach dem Verfahren von Humphreys und Glasgow.* Beschreibung des Verf., das

Wasserstoff aus *Wassergas* mit einer Reinheit von 99,25—99,50% liefert u. einem CO-Geh. von maximal 0,4—0,5%. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 33—38.) SIEBERT.

Jean Gall, *Die industriellen Folgen der Acetylensynthese. Die Industrie des Calciumcarbids und seiner Derivate.* Überblick über die Geschichte der *Acetylen*synthese u. die daraus entstandenen Industriezweige, insbesondere die Fabrikation des CaC_2 u. Cyanamids, unter Berücksichtigung der techn. Verwendung des Acetylens zur Beleuchtung, Schweißung u. für chem. Umwandlungen. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 39—44.) SIEBERT.

Douglas G. Smith, *Naturgas.* Von den drei bekannten Systemen zur Herst. wertvoller fl. KW-stoffe ist das Kompressionssystem endgültig aufgegeben worden. Es wird bei noch bestehenden größeren Anlagen dieser Art empfohlen, einen Absorptionsturm mit Holzkohle anzuschließen. Die zweite Methode, bekannt als Gasölabsorptionssystem ist wegen der kleinen Drucke u. aus diesem Grunde einfachen Konstruktion fast allgemein im Gebrauch. Die dritte Methode, der Holzkohlenabsorptionsprozeß, ergibt sehr befriedigende Resultate u. hat äußerst hohe Leistungsfähigkeit bei mageren Gasen ohne Schwefel, da Schwefel die Absorptionsfähigkeit vermindert. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 505—16.) REINER.

P. F. Gordon und **A. C. Marshall**, *Die Trennung der Bestandteile des Petroleums. V. Rippentrichterfiltration. I. Die Abscheidung fester Paraffine aus ursprünglichem Rohöl ohne Zersetzung durch Destillation.* In Fortsetzung früherer Verss. GORDONS (C. **1924**. I. 2651) untersuchten Vff. den physik. Zustand, in dem die festen Paraffine sich im Rohöl befinden. Sie bedienten sich dazu eines Laboratoriummodells von HELE-SHAWS Stromlinientrichter u. persischen Rohpetroleums. Auf diesem Wege ließen sich mit paraffinhaltigem Asphalt kolloidale Substanzen aus dem Öl entfernen u. dann im Filtrat durch Verdünnung die Abscheidung krystallin. Paraffins erzielen. Das zeigt, daß feste Paraffine im natürlich vorkommenden Rohöl enthalten sind u. daraus ohne Dest. oder eine andere Form von Hitzeanwendung u. Zerstörung komplexer Verbb. abgeschieden werden können. Danach scheinen Bedingungen gefunden, die Schutzkolloide unwirksam machen. (Journ. Soc. chem. Ind. **46**. T 304 bis 306.) BÖRNSTEIN.

Benjamin T. Brooks, *Amerikanische Raffinerietechnologie.* 1926 war für die Petroleumindustrie ein gedeihliches Jahr. Der Gasolintrennungsprozeß wurde in bezug auf Tages- u. Einheitsleistung wesentlich verbessert. Es wurden größere Siedetürme ausgeführt. Radialheizmethoden sind mit Erfolg zur Heizung der Rohre eingeführt. Altmodische Säurerückgewinnungsanlagen sind durchweg durch die Vakuumkonzentrationsmethode ersetzt worden. Naturgasrückgewinnungsanlagen sind in großen Ausmaßen in neuen Produktionsfeldern angelegt worden. Die Verbreitung von *Äthylgas* hat zugenommen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 530—37.) REINER.

J. Mc Connell Sanders, *Raffinieren und Raffinerien.* Zusammenfassung der Rohölproduktionsergebnisse im Jahre 1926 u. Vergleich mit den früheren Jahren. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 517—30.) REINER.

H. I. Waterman und **J. N. J. Perquin**, *Raffinerien in Europa.* Überblick über die deutschen Verss. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 537—46.) REIN.

E. H. Leslie, *Die Trennung von Petroleum.* Durch Anwendung des Gegenstromextraktionsprinzips sind rapide Fortschritte in der Verbesserung von Petroleumdestillierverff. zu verzeichnen. Die Destillation des Petroleums umfaßt vier Probleme: 1. die Wärmezuleitung zum Öl; 2. die Art u. Weise der Dampfbldg.; 3. die Trennung vom Dampfe, um die verlangten Prodd. zu erhalten; 4. die Entfernung u. Rückgewinnung der Wärme aus den Dämpfen, Destillaten u. zurückbleibenden schweren Ölen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 546—67.) REINER.

R. Pitkethly, *Crackprozeß.* Es werden die Fortschritte u. grundlegende Veränderungen besprochen, die beim Crackprozeß beobachtet u. gesammelt werden. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 568—78.) REINER.

A. Ssachanow und **M. Tilitschejew**, *Faktoren beim Cracken in flüssiger Phase.* Die Crackausbeute u. Beschaffenheit der Prodd. bei verschiedenen Temperatur-, Druck- u. Zeitbedingungen wurde untersucht. Der Einfluß des Druckes ist nicht groß, er ist nur nötig, um das Bestehen der flüssigen Phase zu ermöglichen. Die benötigte Zeitdauer für die Höchausbeute hängt von der Temp. ab. Die Geschwindigkeit des Crackens steigert sich mit je 25° Temperatursteigerung auf das 5—6-fache; sie hängt außer von der Temp. von der Art des zu crackenden Öles ab. Kondensations-

sationsrkk. u. Koksbildung im Rückstand sind hauptsächlich auf aromat. KW-stoffe zurückzuführen. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 5. 144—45.) Typke.

M. E. Foster, *Forschungsergebnisse über den Vorteil größerer Flüchtigkeit des Gasolins.* Das flüchtigere Gasolin besitzt größere Klopffestigkeit als höher sd. Nur die ersten bei der Dest. übergehenden 30% sind für das Anspringen u. auf Touren kommen des Motors wichtig, nicht die Durchschnitts-Siedekurve. Bei dem niedrigen Preis guter „natural Gasoline" sollten die Raffineure leichteres Gasolin herstellen; ein Leistungsabfall tritt bis zu 50% natural Gasoline-Zusatz nicht ein. Die Antiklopfwirkung von natural Gasoline ist etwa halb so groß, wie die von Benzol. (Oil Gas Journ. **25**. Nr. 50. 91—95.) Typke.

Haxel, *Theorie der Fabrikation und Verwendung bituminöser Emulsionen.* Allgemeiner Überblick. (Science et Ind. **11**. Nr. 161. 70—71.) Siebert.

H. M. Smith, *Die Anwendung von Lösungsmitteln zum Entwachsen von paraffinhaltigem Rohöl. Isopropylalkohol* zeigt im üblichen Verkaufszustande keine Vorteile gegenüber Aceton, wird aber zu einem ausgezeichneten Mittel, wenn es mit festem NaOH u. entwässertem $CuSO_4$ entwässert worden ist. Ebenso scheint der *sek. Butylalkohol* (98%ig.) geeignet zu sein. Nur ist die Abtrennung der wachsartigen Substanz schwierig. Gut erwies sich allein das Anrühren des Öles mit dem Lösungsm. u. 36-std. Stehenlassen bei 1—2°. Dabei wurden die besten Ergebnisse im großen wie folgt erzielt: 15 Gallonen Öl, 20 sek. Butylalkohol + 10 *Aceton* wurden im Tank stark gemischt u. bei 1—2° stehengelassen. Nach 24 Stdn. wurden 30 Gallonen der überstehenden klaren Fl. abgezogen. Dann wurden 25 Gallonen neues Lösungsm. zu dem paraffinhaltigen Satze gegeben, gerührt u. wieder nach 24 Stdn. abgezogen. Durch Dest. wird das Lösungsm. sowohl aus dem Öl wie aus dem Paraffin wiedergewonnen. (Journ. Franklin Inst. **204**. 410—11.) Wilke.

Hans Magnus, *Mineralölherstellung und Rentabilität.* Es werden die verschiedenen Verarbeitungsmethoden des Mineralöles auf ihre Rentabilität untersucht u. das Ergebnis mit dem bei der Kohlenverflüssigung zu erwartenden verglichen. (Erdöl u. Teer **3**. 608—10.) Reiner.

v. d. Heyden und **Typke**, *Die Öle als Werkstoffe in der Elektrotechnik.* Die Verwendung der Öle in der Elektrotechnik als Isolierstoffe, Transformatoren- u. Schalteröle, Kabelisolieröle- u. als Schmiermittel, Turbinen-, Elektromotoren-, Dynamo- u. Zähleröle u. die Liefervorschriften, soweit solche bestehen, werden besprochen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71**. 1391—94. Berlin, A. E. G.) Typke.

J.-J. Trillat, *Die modernen Theorien der Schmierung.* (Science et Ind. **11**. Nr. 158. 83—89. — C. **1927**. II. 1641.) Siebert.

Jean-J. Trillat, *Die Schmiermittel.* I. Mitt. *Ihr Ursprung, ihre Eigenschaften und Anwendung.* (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die Zus., Gewinnung u. Eigg. der *Schmiermittel* der Mineralöle, vegetabil. u. animal. Öle u. Fette, die für Schmierzwecke Verwendung finden. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 96—101.) Siebert.

Harold Moore, *Schmiermittel.* In der Entw. in der Technik der Schmiermittel war ein bemerkenswerter Fortschritt zu beobachten. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 581—87.) Reiner.

Dumanois, *Die flüssigen Brennstoffe.* Überblick über die Verwendung fl. *Brennstoffe* für Explosionsmotore unter besonderer Berücksichtigung der *Erdöle*, des *Äthyl-* u. *Methylalkohols.* (Science et Ind. **11**. Nr. 158. 79—82.) Siebert.

Alfred W. Nash und **Oliver C. Elvins**, *Synthetische Brennöle.* Bericht über synthet. Kraftöle. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 597—601.) Reiner.

G. B. Maxwell, *Antidetonationsmittel.* Überblick. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 578—81.) Reiner.

R. Bardot, *Anwendungen der Generatoren in der chemischen Industrie.* Anwendung der *Generatorgas*feuerung in verschiedenen Zweigen der chem. Technik. (Science et Ind. **11**. Nr. 163. 118—21.) Siebert.

Gustav Egloff und **C. Morrell**, *Laboratoriumseinrichtung für den Raffinierbetrieb.* Das Arbeiten mit einer Laboratoriumsausrüstung, mit der sämtliche Destillations- u. Raffinations- u. sonstigen Operationen ausführbar sind, die bei der Aufarbeitung von Rohöl notwendig sind, sowie die Anforderungen, die an die einzelnen Prodd. gestellt werden, werden besprochen. (Oil Gas Journ. **25**. Nr. 50. 172—78.) Typke.

Frank P. Peterson, *Apparat zur Bestimmung von Luft in Gas.* Die Best. von O, CO_2 u. Co in einer mit dem Orsat-App. übereinstimmenden Apparatur u. die be-

stehenden Fehlermöglichkeiten werden besprochen. (Oil Gas Journ. **26**. Nr. 5. 162.) TYPKE.

J. S. Jackson, *Petroleumanalyse und -versuche.* Bericht über die Analyse des Petroleums u. Fortschritte. (Journ. Inst. Petroleum Technologists **13**. 595—97.) REIN.

F. M. Arbo Höeg, *Einige Bemerkungen zur italienischen Analysenmethode für die Beurteilung von Transformatorenölen von den Herren Fachini und Somazzi.* Hauptpunkte dieser Kritik: Entgegen FACHINI u. SOMAZZI (Ztschr. d. Internat. Bohrtechniker-Verbandes **1926**. Nr. 15) wurde gefunden, daß Öle auch in inerter Gasatmosphäre verteeren. — Das bei der Methode benutzte Cu-Drahtnetz hält viel Rückstand fest, was zu größeren Fehlern Veranlassung gibt. Selbst die von den Vff. der Methode mitgeteilten Belegzahlen differieren um 20%. — Die Verss., die den Einfluß der Form des Cu dartun sollen, widersprechen einander. — Die Behauptung, die saueren Verbb. verschwänden allmählich, entspricht nicht den Tatsachen. — Es folgen mehrere Abänderungsvorschläge auf Grund der Praxis des Vf. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **24**. 463—65.) HELLER.

Jacques Beaudequin, Paris, *Brennstoffbriketts.* Die komprimierten C-haltigen Massen werden auf wenigstens 300—500° erhitzt u. in geschlossenen Formen geformt. (**Schwz. P. 120 754** vom 19/3. 1926, ausg. 16/6. 1927. Belg. Prior. 11/7. 1925.) KA.

Ludwig Honigmann, Bichlerhof, Bad Tölz und **Friedrich Bartling**, München, *Destillieren und Verkoken von kohlenstoffhaltigen Stoffen* auf ringförmigen Herden, wobei die Stoffe in Lagen, deren Dicke geringer als 1 cm ist, auf den Herden erhalten bleiben. (**A. P. 1 640 502** vom 7/1. 1927, ausg. 30/8. 1927. D. Prior. 26/11. 1926.) KAUSCH.

Ira Walton Henry, Greenwich, Connecticut, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Benzol und dessen Homologen aus kohligen Stoffen.* Eine zylindr. Eisenblechretorte ist mit einem Skrubber u. dieser durch eine zweite Rohrleitung mit einem eine Kühlschlange enthaltenden Gaskondensator verbunden. Die Retorte ist in ihrem unteren Ende durch einen, zweckmäßig schräg geneigten, festen Boden, auf dem die Beschickung ruht, gegen einen Vorerhitzungsraum abgeteilt. Bis zu diesem Boden sind $^2/_3$ der Retorte mit einer Auskleidung von feuerfestem Stein versehen, durch die in horizontaler Richtung miteinander kommunizierende Öffnungen gehen, in die mit einer Asbestschicht isolierter Cu-Draht in Spiralform eingebettet ist. Diese Spirale darf mit der Beschickung im Retorteninnern nicht in Berührung kommen. Die Spiralenden sind mit je einem Starkstromisolator verbunden. Beide Isolatoren an der äußeren Retortenwandung bewirken durch Leitungsdrähte den Anschluß an eine elektr. Hochfrequenzwechselstromquelle (bzgl. deren Anordnung vgl. das Original). Dicht oberhalb des festen Retortenbodens befindet sich auf der einen Seite ein Einlaßrohr für H_2, auf der anderen Seite ein verschließbarer Auslaß zur Entfernung von Destillationsrückständen, wie Koks, Asphalt oder Teerölen. In dem oberen Drittel enthält die Retorte eine Gaskammer, durch welche die Beschickung auf den festen Boden fällt. Aus der Gaskammer führt eine Rohrverb. nach dem Skrubber. Auf den Retortendeckel ist ein schräggeneigtes Einfallrohr für die Beschickung mit gasdicht schließendem Boden aufmontiert. Der Vorerhitzungsraum enthält einen Einlaß für den Brennstoff, einen Rost, auf dem dieser ruht, ein mit Drosselklappe versehenes Abzugsrohr für die Feuerungsgase, sowie unterhalb des Rostes ein Mannloch zur Entfernung der Asche. — *Bituminöse Kohle* oder *Anthracit* wird gepulvert, mit W. durchfeuchtet u. zweckmäßig mit 10% gepulvertem *Kalkstein* vermischt. Dieses Gemisch gibt man durch das Einfallrohr in die Retorte u. schließt dann den Boden des Rohres. Die Beschickung wird durch die Feuerung unterhalb des Bodens auf ca. 480° vorerhitzt. Hierauf läßt man den Hochfrequenzwechselstrom von ca. 10 000 V durch die Sekundärspule in der feuerfesten Steinauskleidung gehen u. leitet gleichzeitig H_2 in die Retorte ein. Hierbei erfolgt eine Zerkleinerung u. Ionisierung der durch das Vorerhitzen des Kohle-Kalksteingemisches erzeugten Gasteilchen u. deren schnelle Verb. mit dem H_2. Die Menge des einzuleitenden Gases wird so bemessen, daß man zwecks Herst. von vorzugsweise *Bzl.* soviel H_2 zuführt, daß auf 6 Atome C 6 Atome H vorhanden sind, während zur Gewinnung von höheren Homologen, wie *Toluol* oder *Xylolen*, ein starker Überschuß vorhanden sein muß. Der als Flußmittel für die Kohle dienende Kalkstein zers. sich bei einer niedrigeren Temp. als die in der Kohle enthaltenen bituminösen u. anderen Stoffe, so daß die aus der Kohle entwickelten Gase etwas langsamer entweichen, beständiger werden u. sich leichter isonisieren. Gleichzeitig

werden die Rückstände der Dest. vermindert u. die Ausbeute an Bzl. oder anderen niedrig sd. aromat. KW-stoffen erhöht. Die mit H_2 behandelten ionisierten Gase steigen in den oberen Teil der Retorte u. strömen von dort in den Skrubber. Hier werden sie von freiem C, Teerölen, Asphalt u. anderen Rückständen befreit u. geben dann in dem Kondensator das *Bzl.* usw. ab. Die Destillationsrückstände können als *Brennstoff* Verwendung finden. (**E. PP. 267 358** u. **267 359** vom 28/5. 1926, ausg. 7/4. 1927. **F. PP. 617 491** u. **617 492** vom 12/6. 1926, ausg. 19/2. 1927.) SCHOTTL.

Soc. Internationale des Procédés Prudhomme Houdry (früher **Soc. Internationale des Procédés Prudhomme**), Paris, *Reduktion von Metallsalzen.* Die Red. erfolgt bei 200—300° mittels H_2 oder H_2 enthaltenden Gasmischungen, gegebenenfalls Gemischen von H_2 u. N_2, welche sich unter den Reaktionsbedingungen zu NH_3 vereinigen sollen. Der H_2 oder das H_2 enthaltende Gasgemisch wird zunächst über ein Metall, wie Ni, oder ein Oxyd geleitet, welches den H_2 in nascierende Form (! D. Ref.) verwandeln soll. Das Verf. soll vorzugsweise zur Erneuerung von *Gasreinigungsmitteln* dienen. (**E. P. 274 846** vom 12/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 23/7. 1926.) KÜHLING.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Senkrechter Kammerofen nebst Betriebsverfahren.* (**D. R. P. 446 323** Kl. 10 a vom 26/9. 1924, ausg. 19/9. 1927.) KAU.

General Petroleum Corp., Californien, übert. von: **Samuel J. Dickey** und **Raymond S. Wheeler**, Los Angeles, *Reinigen von Petroleumprodukten.* Ein neutrales Petroleumdestillat wird erhalten, wenn man ein mit Säure behandeltes Destillat sich absetzen läßt, den groben Schlamm entfernt, dann das Prod. durch eine Lage von getrocknetem Sand in einem geschlossenen Behälter hindurchführt, worauf das Öl mit Dampf ausgewaschen wird. Der Sand wird durch Luft getrocknet. (**A. P. 1 639 988** vom 19/4. 1924, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

W. M. S. Barnickel & Co., Webster Groves, Missouri, übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis und **Wilbur C. Adams**, University City, Miss., *Aufheben von Petroleumemulsionen* durch ein Kondensationsprod. von zwei seifenbildenden Radikalen u. einer sulfonierten polycycl. aromat. Verb. (**A. P. 1 641 804** vom 11/8. 1926, ausg. 6/9. 1927.) KAUSCH.

Arthur D. Smith und **John Perl**, Arkansas City, Kansas, *Behandeln schwerer Kohlenwasserstoffe* zwecks Überführung in solche von geringem Mol.-Gew. Man crackt die schweren KW-stoffe z. T. zu leichten gasigen KW-stoffen u. z. T. in halbfl. polymerisierte l. KW-stoffe, die l. in der umgewandelten Menge. Die gasigen Prodd. werden abgezogen u. sodann wird ein Teil solcher polymerisierter KW-stoffe gefällt. Diese Operationen werden durchgeführt, während die Hauptmenge durch eine Crackzone, dann durch eine Zone von genügend niedriger Temp. zirkuliert, um die polymerisierten KW-stoffe z. T. zu fällen. Von da gelangen die KW-stoffe in eine zweite Heizzone, woselbst frische KW-stoffe zu der behandelten Menge zugegeben werden. (**A. P. 1 640 223** vom 28/1. 1922, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

Gulf Refining Co., übert. von: **Warren F. Faragher** und **William Arthur Gruse**, Pittsburgh, Pennsylvanien, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Eine Ölmenge wird in einer Blase der Einw. h. Flächen ausgesetzt, dabei bei Cracktemp. unter Druck erhitzt u. ein Gasstrom eingeleitet, u. zwar in aufwärts gerichteten Strahlen in dem Öl. Die dabei zu verwendenden Gase werden durch das Crackverf. erzeugt. (**A. P. 1 640 444** vom 15/1. 1921, ausg. 30/8. 1927.) KAUSCH.

Harley A. W. Howcott, New Orleans, Louisiana, *Ölraffinierapparat.* Der Ölcrackapp. besteht aus einer Vielzahl von wagerechten Vorwärmern, einem senkrechten Crackzylinder, der mit ersteren verbunden ist, u. zwar unter dem Ölspiegel, Rührern in den Vorwärmern u. in dem Crackzylinder, Vorr. zum Erhitzen der Blase u. endlich Vorr. zur Zuführung komprimierter Luft zu den Vorwärmern. (**A. P. 1 641 852** vom 7/2. 1924, ausg. 6/9. 1927.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Frederick T. Manley**, Houston, Texas, *Apparat zur Destillation von Öl.* (**A. P. 1 640 202** vom 10/10. 1917, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Frank A. Howard** und **Nathaniel E. Loomis**, Elizabeth, N. J., *Destillation von Ölen.* Das zu dest. Öl wird durch eine erhitzte Kammer geleitet, in der die leichteren Anteile entfernt werden, den Rückstand führt man kontinuierlich durch ein Hitzeumwandlungssystem, in dem er auf der Umwandlungstemp. bei einem Druck gehalten wird, der hinreicht, das Ganze fl. zu halten, bis eine beträchtliche Umwandlung Platz gegriffen hat; dann

wird der Druck vermindert, die Prodd. werden in fl. u. gasige Bestandteile geschieden, u. wenigstens ein Teil der Fl. wird mit frischem zu dest. Rohöl gemischt. (**A. P. 1 640 938** vom 10/4. 1922, ausg. 30/4. 1927.) KAUSCH.

Trent Process Corp., übert. von: **Walter Edwin Trent**, Washington, *Destillation von Ölen in Gegenwart von zerkleinerter Kohle.* Ein plastisches Gemisch aus zerkleinerter Kohle u. KW-stofföl wird durch eine Destillierzone unter mechan. Bewegung der M. geführt. Dabei wird letztere durch Heizgase erhitzt. (**A. P. 1 641 305** vom 4/11. 1920, ausg. 6/9. 1927.) KAUSCH.

Colfix Ltd., Glasgow, *Bituminöse Emulsion.* Erdpech wird im geschmolzenen Zustande unmittelbar mit einer h., wss. Lsg. eines Alkalis unter Rühren gemischt. (**Schwz. P. 121 100** vom 12/4. 1926, ausg. 16/6. 1927.) KAUSCH.

Henri Mony, Frankreich, *Überführung von Schwerölen in Leichtöle.* Die bei der Verkohlung von Braunkohlen, Torf, Kohlen u. Schiefern erhaltenen schweren Öle, ebenso die mineral. u. vegetabil. Herkunft, werden in Ggw. einer oder mehrerer fester oder fl. Stoffe erhitzt. (**F. P. 620 659** vom 22/12. 1925, ausg. 27/4. 1927.) KAUSCH.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem KW-stoffmotortreibmittel mit einem Zusatz von *Anilin* u. *Nitrotoluol.* (**A. P. 1 641 520** vom 26/7. 1922, ausg. 6/9. 1927.) KAUSCH.

John F. Canning, Richmond Hill, N. Y., *Behandeln der Verbrennungskraftmaschinenzylinder zwecks Entfernung darin abgelagerten Kohlenstoffs.* Man verwendet ein Gemisch eines etwa zwischen 130 u. 225° sd. Kohlenteerdestillats (67%) ,eines etwa zwischen 150 u. 350° sd. Kohlenteerdestillats ($4^1/_2$%) u. Nitrobenzol ($28^1/_2$%). (**A. P. 1 640 690** vom 16/6. 1923, ausg. 30/8. 1927.) KAUSCH.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

—, *Creme für Leder und Schuhwerk.* Es werden Vorschriften zur Herst. von Leder- u. Schuhcreme mitgeteilt. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **5**. 867—73.) BRAUNS.

A. B. Dick Co., Chicago, übert. von: **Paul Campion**, Vitry-sur-Seine, *Vervielfältigungsblätter.* (**A. P. 1 626 113** vom 15/10. 1923, ausg. 26/4. 1927. Belg. Prior. 4/1. 1923. — C. **1927**. I. 1639.) KAUSCH.

A. B. Dick Co., Chicago, übert. von: **Alex Brooking Davis**, Cincinnati, Ohio, *Vervielfältigungsblätter*, bestehend aus einer porösen Grundlage u. einem Pektin (ein Acetin u. eine keimtötende Substanz) enthaltenden Überzug. (**A. P. 1 633 696** vom 26/10. 1925, ausg. 28/6. 1927.) KAUSCH.

S. Horii, Tokio, *Vervielfältigungsblätter*, bestehend aus einer Schicht von faserigem Material (Yoshinopapier), die mit einer Lsg. eines Phenolharzes von Estern der Polysaccharide (Celluloseacetat- oder -nitrat) u. von Ölen, Fetten, Fettsäuren oder Wachsen imprägniert ist. (**E. P. 274 241** vom 25/5. 1926, ausg. 11/8. 1927.) KAUSCH.

Franz Redl, Scheibbs, Niederösterreich, *Schreibtafeln für Schulzwecke.* Der von einer Sperrholzplatte in einem Rahmen gebildete Hohlraum wird mit einer aus $BaSO_4$ u. Wasserglas bestehenden Kittmasse, deren Oberfläche nach dem Erhärten abgeschliffen wird, ausgefüllt. (**Oe. P. 106 470** vom 22/10. 1924, ausg. 25/5. 1927.) KAUSCH.

George E. Messinger, New York, *Reinigungs- und Poliermittel* für Möbel u. dgl. bestehend aus einem Gemisch von Mineralöl, Kieselgur, HCl (37%), Methylsalicylat u. W. (**A. P. 1 632 555** vom 22/10. 1923, ausg. 14/6. 1927.) KAUSCH.

American Optical Co., übert. von: **Clarence H. Ohlwiler**, Southbridge, Mass., *Reinigungs- und Polierflüssigkeit* für Glas, bestehend aus W., Kakaonußöl, Kaliseife, Türkischrotöl, A. u. Glycerin. (**A. P. 1 638 272** vom 14/2. 1924, ausg. 9/8. 1927.) KAU.

Carborundum Co. Ltd., Manchester, übert. von: **M. L. Hartmann**, Lompoe, Californien, *Schleifkörper*, wie Räder, Scheiben, Schleifpapier u. Gewebe, bestehend aus einer gebundenen M. von schleifenden Körnern u. Körnern, die leichter ausbrechen als die Schleifkörner. Eine Glasierung der Schleiffläche wird vermieden. (**E. P. 273 679** vom 10/6. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. Prior. 3/7. 1926.) KAUSCH.

Theodor Klötzli, Ried, Schweiz, *Masse zum Schleifen und Polieren.* Weichblei u. Schieferpulver werden miteinander gemischt. Die M. dient zum Belegen von Streichriemen u. zur Herst. einheitlicher Schleifkörper. (**Schwz. P. 120 579** vom 6/4. 1926, ausg. 1/6. 1927.) KÜHLING.

Metallhütte Krähe & Cie., G. m. b. H., Asperg, *Polier- und Schleifmittel*, bestehend aus dem staubförmigen Teil des Gekrätzes von *Aluminium* u. Aluminiumlegierungen, gegebenenfalls neben anderen Polier- u. Schleifmitteln, wie Schmirgel, Quarz, Glas usw. Das Gekrätze wird von Flußmittel enthaltenden Schmelzen der Herst. der genannten Metalle abgeschöpft u. enthält außer dem staubförmigen, hauptsächlich aus Al_2O_3 bestehenden Teil noch etwa 40—70% Metallkörner. (**Schwz. P. 121 157** vom 24/9. 1926, ausg. 16/6. 1927.) KÜHLING.

Joseph F. Murray und **John Smith**, Mayfield, Pennsylvan., *Masse zum Verhindern der Ansammlung von Regentropfen an Fenstern*, bestehend aus 3 Quart reinem W., 1/2 Pint Nicotin, 4 Unzen A., 4 Unzen Wäscheblau, 1 Teelöffel fl. Seife u. 8 Unzen Zwiebelsaft. (**A. P. 1 640 092** vom 17/8. 1926, ausg. 23/8. 1927.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

H. Elsner v. Gronow, *Zur Mikrophotographie opaker Gegenstände bei schwacher Vergrößerung.* Im Anschluß an die Unters. von KAHLER (S. 1323) wird für die *Mikrophotographie* die Verwendung von Teleobjektiven empfohlen. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **24**. 426—28.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Zur Schleierbildung durch Farbstoffe.* Vf. gibt eine Reihe von Beispielen für die Abhängigkeit der *Schleierbldg.* durch Farbstoffe von der Art der Entw. Zur Deutung greift Vf. einige bereits vor längerer Zeit aufgestellte Hypothesen erneut auf. Es ist denkbar, daß bei gleichzeitiger Ggw. von Farbstoffen u. Entwicklersubstanzen an der Grenzfläche des AgBr Umlagerungen von Adsorptionskomplexen möglich sind, wobei sowohl Austauschadsorptionen zwischen Farbstoff u. Entwicklersubstanz als auch Adsorptionsverdrängung der normalerweise schützenden Gelatine eintreten können. Durch diese Verdrängung würde die Schutzkolloidwrkg. der Gelatine verhindert u. damit die Auskrystallisation des Silbers beschleunigt werden. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **24**. 408—15.) LESZYNSKI.

E. R. Bullock, *Silber angreifende Bäder und ihre Wirkung auf die Charakteristiken des latenten Bildes.* Substanzen, die das Silber des *latenten Bildes* in Salze überführen, können in zwei deutlich voneinander verschiedene Klassen geteilt werden. Substanzen der ersten Klasse zerstören das latente Bild der weniger exponierten Stellen u. vermindern die Empfindlichkeit unexponierter Stellen, während die der zweiten Klasse lediglich die Werte von γ verkleinern. Die zur ersten Klasse gehörenden Substanzen wirken stärker oxydierend als die zur zweiten Klasse gehörenden. Der Unterschied wird verringert, wenn Entwicklungsbedingungen gewählt werden, bei denen das Innere der Körner nicht durch den Entwickler leichter angreifbar ist als durch die untersuchten Oxydationsmittel. Bei der Deutung der Ergebnisse geht Vf. davon aus, daß die Substanzen der ersten Klasse in höherem Maße imstande sind, die Ag_2S-Keime zu zerstören als die der zweiten Klasse. (Journ. Franklin Inst. **204**. 120. Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

J. M. Eder, *Die relative Aktinität verschiedener Lichtquellen und die Farbtemperatur des Magnesiumlichtes.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der relativen Aktinität verschiedener *Lichtquellen* für Bromsilbergelatine, wobei unter „relativer Aktinität" das Verhältnis der photograph. (chem.) wirksamen Helligkeiten zu verstehen ist, wenn die Lichtquellen auf gleiche opt. (visuelle) Helligkeiten gebracht wurden. Vf. behandelt den Zusammenhang der relativen Aktinität mit der Farbtemp. Der von BECK u. EGGERT (S. 1323) für die Farbtemp. des Magnesiumblitzlichtes angenommene Wert von 2400° absol. ist zu niedrig. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **24**. 423—26. Wien.) LESZYNSKI.

C. J. Symes, *Bromöl und Bromölübertragung und technische Normung.* (Photographic Journ. **67**. 317—23.) LESZYNSKI.

Henri Belliot, *Photographische Umkehrung durch Wärme.* (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 1609; C. **1926**. II. 1607.) 2 Platten (Lumière Violettetikett), von denen ein Teil mit schwarzem Papier bedeckt war, wurden gleichzeitig belichtet; dann wurde eine Platte in einer Metallkassette 8 Stdn. auf 95—100° erhitzt u. schließlich auf beiden Platten ein Teil der bei der 1. Belichtung freien u. der bei der 1. Belichtung bedeckten Fläche gleichzeitig belichtet. Best. der D. der so erhaltenen 8 Flächen ergibt, daß Temperaturerhöhung das latente Bild teilweise zerstört, wobei das Ag-Salz seine Empfindlichkeit teilweise zurückgewinnt, aber eine noch nicht belichtete Platte sensibilisiert. Die Resultate sind also den bei der Einw. roter u. infraroter

Strahlung erhaltenen vollkommen analog. (Compt. rend. Acad. Sciences **183**. 1279 bis 1280. 1926.) KRÜGER.

E. P. Wightman, *Über die Schleierwirkung der Persulfate.* Vf. gibt eine Hypothese zur Deutung der *Desensibilisation photograph. Schichten* durch saures Persulfat, saures Permanganat oder andere Oxydationsmittel . Es wird angenommen, daß das im Keim vorhandene Silber durch das Oxydationsmittel rasch gel. wird, daß aber das Schwefelsilber nur wenig oder gar nicht angegriffen wird. Zugleich wird Brom aus dem l. Bromid der Emulsion frei. (Eine Analyse ergab, daß die Konz. des l. Bromids einer hochempfindlichen Platte die Größenordnung eines Gewichtsprozentes des Halogensilbers erreicht.) Das freiwerdende Brom wird (trotz des Waschens mit Dicarbonat, Oxalsäure u. Mangansulfat zur Entfernung des Desensibilisators) bis zu einem gewissen Grade von der Gelatine festgehalten. Der latente Schleier entsteht dann dadurch, daß das Brom bzw. der Brom-Gelatinekomplex, der sich in der Nähe des Schwefelsilberkeims befindet oder mit ihm in Berührung kommt, nach der etwas modifizierten Hypothese von HICKMAN (Photographic Journ. **67**. 34; C. **1927**. I. 1110) zur Bldg. von metall. Ag oder von AgBr führt, das einige Zeit hindurch in Form von freien Ag- u. Br-Ionen verteilt ist. (Brit. Journ. Photography **74**. 447—48; Photogr. Industrie **25**. 860—62. Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

Albert Steigmann, *Die Nitro- bzw. Nitritgruppe in der Silbersalzphotographie.* Der Ausbleichprozeß bei einer alkal. *Formaldehydsulfoxylat-Eosin*-Lsg. wird durch *Nitroguanidin* desensibilisiert. Da Guanidincarbonat nicht desensibilisierend wirkt, wird die Nitrogruppe hierfür verantwortlich gemacht. Durch Dunkelverss. wird sichergestellt, daß die Desensibilisierung nicht auf eine Verminderung (Oxydation) des Sensibilisators zurückgeführt werden kann. (Photogr. Industrie **25**. 1024 bis 1025.) LESZYNSKI.

Loyd A. Jones, *Der Kontrast photographischer Papiere.* Teil E. *Beziehung zwischen sensitometrischen Konstanten des Positivmaterials und den Charakteristiken der optimalen Positive und Negative.* (D. vgl. Journ. Franklin Inst. **203**. 111; C. **1927**. I. 3046.) (Journ. Franklin Inst. **204**. 41—89. Eastman Kodak Co.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Zur Bildzerstörung durch Entwicklersubstanzen.* Vf. stellt fest, daß die alkal. reagierende reine Base des *p-Phenylendiamins* ebenso stark abschwächend auf das *latente Bild* wirkt wie das salzsaure Salz. Kolloides *Silber* beschleunigt katalyt. die Oxydation von p-Phenylendiamin u. *Pyrogallol* durch Luft. Die entwicklungshemmende Wrkg. von Entwicklersubstanzen in reiner wss. Lsg. wird vom Standpunkt der modernen Entwicklungstheorien aus diskutiert. (Photogr. Industrie **25**. 968 bis 970.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Entwicklungsbeeinflussung durch Farbstoffe.* (Vgl. C. **1927**. II. 774.) Vf. gibt Beispiele für die teils hemmende teils beschleunigende Einw. von Farbstoffen auf die *Entw. Chrysoidin*, dessen hemmende Wrkg. auf die Entw. mit Hydrochinon bekannt ist, verzögert auch die Entw. mit Metolhydrochinon. Ob die betreffenden Farbstoffe Sensibilisatoren oder Desensibilisatoren sind, ist für ihr Verh. bei der Entw. nicht maßgebend, eine einwandfreie Erklärung für ihre Wrkg. auf den Entw.-Vorgang hat sich bisher nicht ergeben. Interessant ist das Verh. des *Neol*-Entwicklers; hier treten bei den mit MnO_2-Unterguß versehenen lichthoffreien Platten Verzögerungen, aber auch so starke Verschleierungen auf, daß Neol nicht für MnO_2-Platten u. auch nicht für die Entw. unter Anwendung von Desensibilisatoren geeignet ist. (Photogr. Korrespondenz **63**. 242—43. Schweinfurt.) LESZYNSKI.

G. Kögel, *Über ultraviolettabsorbierende Gläser.* Vf. weist auf die Wichtigkeit *ultraviolettabsorbierender Gläser*, insbesondere für kinematograph. Farbenaufnahmen u. für die *Fluorescenzphotographie* hin. Ein vom Vf. untersuchtes farbloses Glas der Firma BUSCH, Rathenow, zeigte im Gegensatz zu früher untersuchten Gläsern bei voller Unterdrückung der Fluorescenz eine fast vollkommene Absorption des langwelligen Ultravioletts. (Photogr. Korrespondenz **63**. 267—68. Karlsruhe.) LESZYNSKI.

Felix Formstecher, *Das Rotfilter im Auskopierprozeß.* Die weichen Abzüge, die man beim *Kopieren* hinter einem Ponceaurotfilter erhält, sind, wie Verss. mit monochromat. Rot ergeben, nicht auf das rote Licht, sondern auf das gleichzeitig durchgelassene blaue Licht zurückzuführen. Bei den Verss. mit monochromat. Rot trat bei einem Papier, das normalerweise blau- bis rotviolette Kopien liefert, eine bräunlichgelbe Anlauffarbe auf. (Photogr. Industrie **25**. 885.) LESZYNSKI.

Felix Formstecher, *Die Detailwiedergabe im Auskopierprozeß.* Vf. findet an *Auskopierpapieren* eine höhere Goldbergkonstante als an den früher (S. 1924) unter-

suchten Entwicklungspapieren. Das eigentliche Charakteristikum der Kontrastwrkg. auskopierter Bilder ist in ihrer Detailfeinheit zu suchen. (Photogr. Industrie **25**. 943—44. Dresden, Mimosa A.-G.) LESZYNSKI.

J. O. C. Vick, *Mitteilung über die Arbeitsweise des B. P. R. A. photoelektrischen Dichtemessers.* (Photographic Journ. **67**. 324—29.) LESZYNSKI.

Creszenzia Glaser, Paris, *Schutzüberzüge für lichtempfindliche Platten* oder Filme. Die Halogensilber enthaltenden Gelatineschichten lichtempfindlicher Platten oder Filme werden z. B. durch Aufsprühen mit einer Lsg. überzogen, welche durch Mischung von Celluloidlsg., Schellacklsg., Essigester u. Eg. erhalten wird. Die lichtempfindlichen Schichten werden dadurch wasserfest u. verhältnismäßig unempfindlich gegen die von Projektionslampen ausgestrahlte Hitze. Positive werden durch Tageslicht nicht verändert. (**A. P. 1 640 148** vom 7/10. 1926, ausg. 23/8. 1927. F. Prior. 14/6. 1926.) KÜHL.

A. H. Meursing und **E. J. Gratama**, Amsterdam, übert. von: **T. Rody**, Wiesbaden, *Photographische Kopierstoffe.* Papier oder ein anderer geeigneter Stoff wird mit Staub pflanzlicher oder tier. Herkunft, der dem Papier usw. ein velourartiges Aussehen verleiht, u. dann mit einer lichtempfindlichen Schicht bedeckt. Z. B. bringt man auf gut geleimtes Papier einen nur schwer in W. l. Klebstoff, bedeckt das so vorbereitete Papier mit Wollstaub, trocknet, braust überschüssigen Wollstaub ab u. bringt die lichtempfindliche Schicht auf. (**E. P. 274 075** vom 1/7. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 7/7. 1926.) KÜHLING.

W. Langguth, Thun und **C. Hummel**, Niederuzwil, Schweiz, *Farbenphotographisches Verfahren.* Ein lichtempfindlicher Träger, z. B. ungeleimtes gechromtes Papier wird mittels geeigneter lichtempfindlicher Azofarbstoffe nacheinander für grünblaue, grüngelbe u. rotblaue Negative sensibilisiert u. es wird nach dem jedesmaligen Sensibilisieren das entsprechende Farbnegativ des aufgenommenen Gegenstandes auf den noch feuchten u. gekühlten Träger unter Lichtfiltern kopiert. Die Negative werden durch eine Kollodiumschicht vor Feuchtigkeit u. verfärbenden Einflüssen geschützt; das Positiv mit der durchsichtigen Lsg. eines fetten Öles, Harzes, Balsams o. dgl. bestrichen, um den Glanz der Farben zu erhöhen. (**E. P. 274 129** vom 11/7. 1927, Auszug veröff. 7/9. 1927. Prior. 9/7. 1926.) KÜHLING.

R. Berthon, Neuilly, Frankreich, *Filme für farbenphotographische Zwecke.* Die aus Gelatine, Celluloid, Cellophan o. dgl. bestehenden Filme sind einerseits mit einer Celluloidschicht belegt, welche kleine lichtbrechende Stücke einschließt, andererseits mit einem gasdichten Stoff, wie Cellulose, der mit lichtempfindlichen Körpern, wie lichtunechten Azofarbstoffen, u. gegebenenfalls Phenolen beladen ist, welche durch NH_3 o. dgl. dunkel gefärbt werden. (**E. P. 274 837** vom 28/6. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 20/7. 1926.) KÜHLING.

J. E. Thornton, London, *Photographische Ausgangsstoffe.* Durchsichtige Träger, wie Glas oder Celluloid, werden mittels eines Klebmittels, wie Gelatine, welches später gehärtet u. dadurch wasserunl. wird, mit einer Schicht eines durch Bichromat, Silbersalze o. dgl. lichtempfindlich gemachten, gefärbten Kolloids belegt. Die Kolloidschicht wird mittels eines wasserl. Klebmittels, wie ungehärtete Gelatine, mit einer Papierlage bedeckt. Diese wird bei der Entw. der belichteten Platte, Films o. dgl. entfernt. (**E. P. 274 591** vom 6/5. 1926, ausg. 18/8. 1927.) KÜHLING.

Josef Maria Eder, Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren. <Nasses und trockenes Kollodiumverfahren, Bromsilber- u. Chlorsilber-Kollodium-Emulsion.> 3., umgearb. u. verm. Aufl. Halle <Saale>: W. Knapp 1927. (XVI, 354 S.) gr. 8⁰. = EDER: Ausführl. Handbuch d. Photographie. Bd. 2, Tl. 2. nn. M. 17.20; geb. nn. M. 19.20.

Josef Maria Eder und **Eduard Kuchinka**, Die Daguerreotypie und die Anfänge der Negativphotographie auf Papier u. Glas. <Talbotypie u. Niepcotypie.> 3. Aufl. Halle <Saale>: W. Knapp 1927. (VIII, 88 S.) gr. 8⁰. = EDER: Ausführl. Handbuch d. Photographie. Bd. 2, Tl. 3. nn. M. 4.70; geb. nn. M. 6.20.

Printed in Germany

Schluß der Redaktion: den 17. Oktober 1927.